

Strukturaufklärung komplexer Polymere mittels MALDI-CID-MS

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Valentina Mass
aus Pawlodar (Kasachstan)

Referent:	Prof. Dr. H. Pasch
Korreferent:	Prof. Dr. W. Ensinger
Tag der Einreichung:	19. Juli 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	25. Oktober 2010

Darmstadt 2011

D17

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	1
2 Theoretischer Teil.....	3
2.1 Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrometrie	3
2.1.1 Probenvorbereitung und Ionisation	3
2.1.2 Analysatoren	6
2.1.2.1 Sektorfeld-Analysator.....	6
2.1.2.2 Quadrupol	7
2.1.2.3 Flugzeitmassenanalysator.....	7
2.1.3 Detektion	11
2.2 Fragmentierung in der Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation- Massenspektrometrie	12
2.2.1 Kollisionsinduzierte Dissoziation.....	12
2.2.2 Weitere Dissoziationsarten	15
2.3 Aufbau des Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrums von Polymeren	15
2.4 Anwendungen der Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation- Massenspektrometrie	18
2.5 Anwendungen von Fragmentierungstechniken	21
3 Ergebnisse	24
3.1 Polymere mit Heteroatomen	24
3.1.1 Polyethylenglykol.....	24
3.1.2 Kronenether	30
3.1.3 Fettalkoholethoxylate	33
3.1.4 Bestimmung des Verzweigungsgrades der Endgruppe	40
3.1.5 Bestimmung der Verzweigungen entlang der Kohlenstoffkette.....	47
3.1.5.1 3,7-Dimethyloctanox-PEG	48
3.1.5.2 2-Ethylhexanox-PEG.....	53
3.1.6 Fettalkoholethoxylat-Mischungen	58
3.1.7 PEG-basierte Urethane	66
3.1.8 Statistische Urethane	72
3.1.9 Zusammenfassung	79
3.2 Untersuchung von Polykohlenwasserstoffen	80
3.2.1 Polystyrol.....	80
3.2.2 Poly(<i>p</i> -methylstyrol).....	90
3.2.3 Blockcopolymer PS- <i>b</i> -PpmS	95
3.2.4 Polyisopren	100

3.2.5 Blockcopolymer PS- <i>b</i> -PI.....	107
3.2.6 Zusammenfassung	116
3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	118
4 Experimenteller Teil.....	122
4.1 Materialien.....	122
4.2 MALDI-MS	124
4.3 NMR	125
4.4 EI-MS	125
5 Abkürzungsverzeichnis.....	126
6 Literatur	127

1 Motivation

Die MALDI-Massenspektrometrie (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation) ist eine Weiterentwicklung der LD-MS (Laser Desorption Mass Spectrometry), in der der Analyt durch Bestrahlung mit einem Hochleistungslaser in die Gasphase überführt wird.^[1] Die ersten Arbeiten mit MALDI wurden von Tanaka und Hillenkamp gegen Ende der 80er Jahre vorgestellt.^{[2][3]} Seitdem hat sich die MALDI-MS zu einer der bedeutendsten Methoden zur Charakterisierung von synthetischen Polymeren entwickelt. Sie ermöglicht die Bestimmung von Molekülmassen und Endgruppen, die Verfolgung von Reaktionen und die Analyse von Copolymeren. Zur Anwendung der MALDI-MS ist eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, die z.B. von Montaudo, Nielsen, Schrepp, Räder, Hercules, Hanton und Philipsen zu Reviews zusammengefasst worden sind.^{[4][5][6][7][8][1][9]} Der durch MALDI-MS erfasste und aufgelöste Massenbereich (Oligomerauflösung) reicht bis zu ca. 70 kDa. Die Detektion von sehr großen Molekülen ist bis zu 10^6 Da möglich.^[10]

Die primäre Information, die aus einem MALDI-Spektrum entnommen wird, ist ein Masse/Ladung-Verhältnis. Die bei gegebener Ladung ermittelte Masse macht es möglich, eine Summenformel oder einen Strukturvorschlag zu formulieren. Die berechnete Summenformel enthält zwar die richtige Anzahl an Atomen, gibt aber keine Information über die Atomgruppen und deren Anordnung innerhalb des Moleküls an. Außerdem können unterschiedliche Atomgruppen die gleiche Masse aufweisen, was die Strukturvorschläge uneindeutig macht. Eine Erweiterung bei der Strukturaufklärung mittels MALDI-MS stellen die Fragmentierungsexperimente dar. Sie werden auch als Tandemexperimente oder MS/MS-Experimente bezeichnet. Durch die Fragmentierung erzeugt ein bestimmtes Molekülion ein charakteristisches Zerfallsmuster, das wichtige Strukturhinweise enthält.

Fragmentierungsexperimente finden eine breite Anwendung auf dem Gebiet der Bioanalytik.^[11] Sie werden beispielsweise zur Sequenzanalyse von Proteinen eingesetzt. Auf dem Gebiet der synthetischen Polymere gibt es bereits eine Reihe von Untersuchungen, die sich sowohl mit dem grundlegenden Verständnis der Fragmentierungsmechanismen als auch mit der Strukturaufklärung von niedermolekularen komplex funktionalisierten Polymeren beschäftigen. Ein Vergleich einzelner Arbeiten oder die Ableitung eines allgemeinen Verständnisses für das Fragmentierungsverhalten von Polymeren ist schwierig, weil unterschiedliche Techniken zur Ausführung der Fragmentierungsexperimente eingesetzt

werden. Zudem beeinflusst eine Vielzahl von technischen Parametern das Ergebnis einer Fragmentierung mittels MALDI-MS.

Eine der technischen Realisierungsmöglichkeiten für MS/MS-Experimente stellt das Axima-TOF² MALDI-Massenspektrometer der Firma Shimadzu Biotech dar, das 2007 auf den Markt gebracht wurde. Dieses Gerät ist mit einer Kollisionszelle ausgestattet, in der Analytmoleküle durch hochenergetische Stöße (HE-CID, High Energy Collision Induced Dissociation) mit Gasatomen fragmentiert werden können. Es ist zur Untersuchung von Biomolekülen entwickelt worden. Seine Leistungsfähigkeit auf diesem Gebiet ist am Beispiel von Peptiden und weiteren Kohlenhydraten und Lipiden gezeigt worden.^[12] Der Vergleich mit Untersuchungsergebnissen an den gleichen Substanzen, die mit anderen Fragmentierungstechniken durchgeführt worden sind, zeigt, dass es erhebliche Unterschiede in den gebildeten Fragmentspektren gibt, die auf die energetischen Verhältnisse zurückgeführt werden können.

Die vorliegende Arbeit entstand aus der Idee, die Anwendbarkeit der neuen HE-CID-Methode zur Strukturaufklärung von synthetischen Polymeren zu überprüfen. Die untersuchten Polymere können in zwei chemisch unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe bilden Polyethylenglykol und Derivate, die für Tenside und Polyurethane eingesetzt werden. In der zweiten Gruppe befinden sich die reinen Polykohlenwasserstoffe wie Polystyrol, Polyparamethylstyrol, Polyisopren und deren Blockcopolymere. Den Schwerpunkt der nachfolgenden Strukturuntersuchungen sollten, neben dem Verständnis für die Fragmentierungswege der reinen Homopolymere, die Aufklärung der statistischen oder blockartigen Strukturen in Copolymeren bilden. Darüberhinaus war es das Ziel, Funktionalisierungsgrade zu unterscheiden sowie Architekturen und Verzweigungspunkte in tensidischen Endgruppen zu bestimmen. Der Vergleich der durchzuführenden Experimente mit dem Literaturstand, der unter anderen experimentellen Bedingungen erarbeitet wurde, sollte zu einer näheren Beschreibung der experimentellen Parameter führen, die einen Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten ausüben.

2 Theoretischer Teil

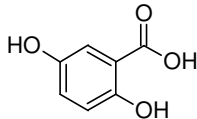
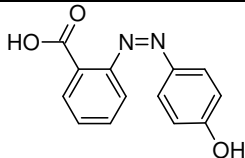
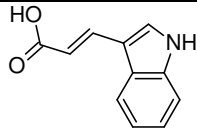
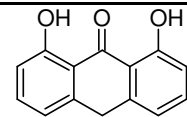
2.1 Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrometrie

Wie alle massenspektrometrischen Verfahren kann die MALDI-MS thematisch und bezogen auf die technische Realisierung in drei Abschnitte unterteilt werden. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der Probenvorbereitung, der Desorption der Probe in die Gasphase und ihrer Ionisation. Der zweite Abschnitt beschreibt den Massenanalysator, in dem die desorbierten Moleküle nach Masse/Ladung-Verhältnis getrennt werden. Die Detektion wird im dritten Abschnitt diskutiert. In allen diesen Bereichen tritt eine Vielfalt an technischen Möglichkeiten auf, die beim Vergleich der Spektren und bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Die genannten thematischen Abschnitte werden in diesem Kapitel nacheinander erläutert.

2.1.1 Probenvorbereitung und Ionisation

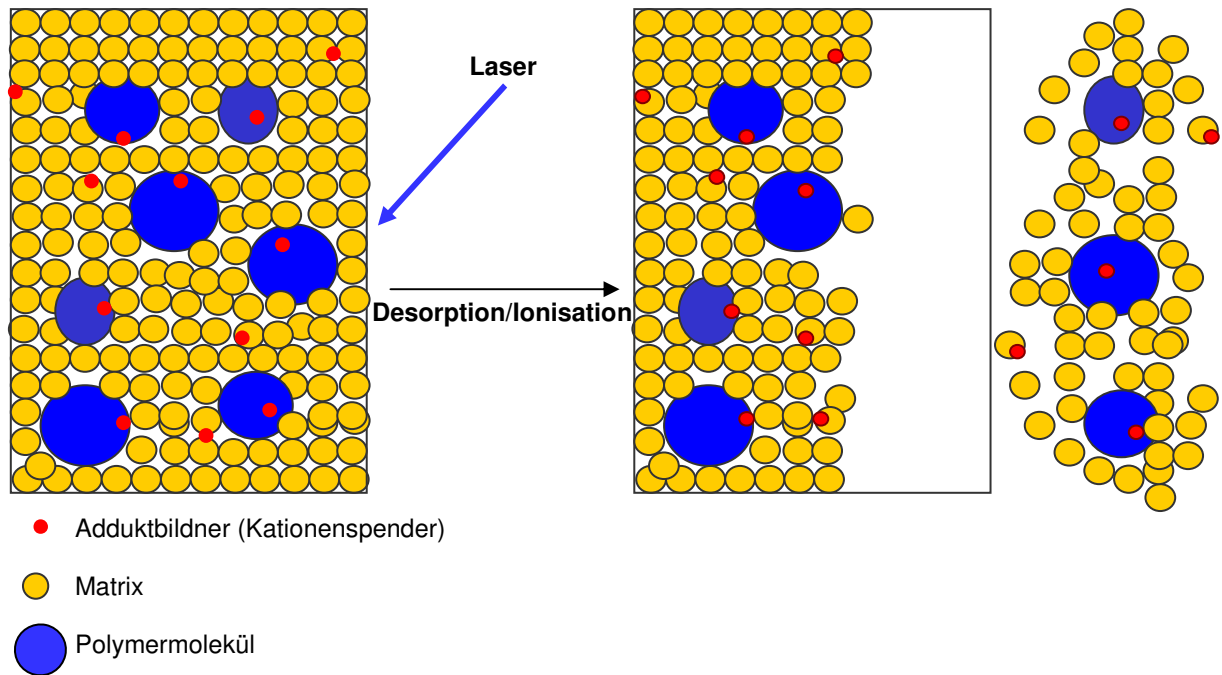
Um Vorgänge, die im ersten Abschnitt stattfinden, zu beschreiben, wird zunächst der Begriff „Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation“ geklärt und danach die Probenvorbereitung besprochen. Die Laserdesorption der Makromoleküle wird im MALDI-Prozess durch eine Matrix unterstützt. Bei der Matrix handelt es sich in der Regel um polare aromatische Moleküle (Tab. 1), die durch UV- oder IR- Strahlung angeregt werden können.^{[13] [14] [15]}

Tabelle 1: Matrices für MALDI-MS.

Name	Absorptionsbereich	Struktur
2,5-Dihydroxybenzoesäure DHB	UV und IR	
2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure HABA	UV	
<i>trans</i> -3-Indolacrylsäure IAA	UV	
1,8-Dihydroxy-9(10H)-anthracenon Dithranol	UV	

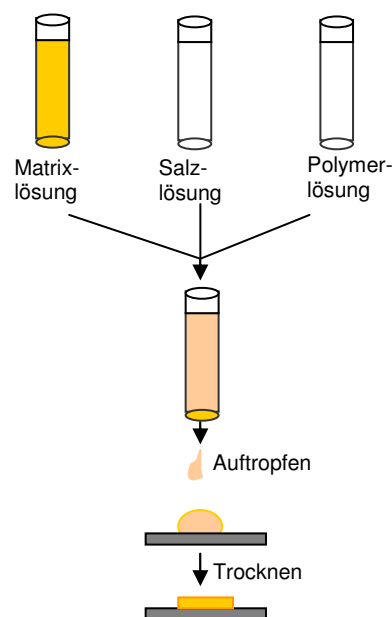
Die Matrix erfüllt unterschiedliche Aufgaben. Die zentrale Aufgabe ist es, die Laserenergie aufzunehmen und diese effizient in thermische Energie umzuwandeln. Durch die lokale Erhitzung des Systems werden die Moleküle explosionsartig in die Gasphase desorbiert. Die weiteren Aufgaben der Matrix sind die räumliche Trennung der Polymerketten zur Vermeidung der Agglomeratbildung, die Unterstützung der Addukt- und Kristallbildung. Die Wahl der Matrix richtet sich nach der Polarität des zu untersuchenden Polymers, um die Kristallbildung zu fördern.^[5] Beim praktischen Vorgehen spielt auch die Masse der Matrix eine Rolle, um im niedermolekularen Bereich eine ungünstige Überlagerung von Matrixaddukten und Oligomersignalen zu vermeiden.

Die Ionisation erfolgt durch die Adduktbildung der Polymerketten mit Kationen, die der Probe während der Probenvorbereitung hinzugefügt werden. Der Mechanismus der Adduktbildung ist nicht vollständig geklärt. Es gibt zwei diskutierte Möglichkeiten: Die Adduktbildung erfolgt in der Gasphase durch Stöße von neutralen und geladenen Teilchen oder sie erfolgt durch Bildung von vorgeformten Ionen bereits im Kristall.^{[16] [17] [18]} Für die zweite Möglichkeit spricht, dass die Änderung des pH-Wertes einen Einfluss auf die Intensität der Spektren hat.^[16] Die Art des eingesetzten Kations richtet sich nach der Art des Polymers. Stickstoffhaltige Polymere (auch Biopolymere) werden meistens als Protonenaddukte ionisiert.^[19] Polyether bilden stabile Addukte mit Alkalimetallen, aromatische oder ungesättigte Systeme können durch Übergangsmetalle wie Kupfer oder Silber ionisiert werden.^{[20] [21] [22]} Der gesamte Vorgang der Desorption ist im Schema 1 skizziert.



Schema 1: Schematische Darstellung der Desorption/Ionisation im MALDI-Prozess.

Die Probenvorbereitung kann schematisch wie folgt beschrieben werden. Die Polymerprobe, die Matrix und das Salz werden getrennt voneinander möglichst im gleichen Lösungsmittel gelöst. Die hergestellten Lösungen werden in bestimmten Massen- oder Volumenverhältnissen miteinander gemischt. Diese Mischung wird dann auf einen Probenträger aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird auf der Oberfläche ein fester Analyt, bestehend aus Probe, Matrix und Salz, ausgebildet (Schema 2).



Schema 2: Probenvorbereitung für die Untersuchung mittels MALDI-MS.

Der Dampfdruck des Lösungsmittels hat einen Einfluss auf die Bildung der kristallinen Strukturen auf der Oberfläche des Probenträgers. Bei einem schwer verdampfbaren Lösungsmittel z. B. haben die Kristalle mehr Zeit zum Keimen und Wachsen.

Die Salzzugabe kann nicht nur aus der Lösung sondern auch als fester Niederschlag erfolgen. Beide Möglichkeiten liefern unterschiedliche Salzverteilungen auf dem Träger. Auch die Auftragungsart der zu analysierenden Lösung ist sehr wichtig und hat einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität des MALDI-Spektrums. Weit verbreitet und auch in dieser Arbeit angewendet ist die *Dried Droplet Methode*.^{[3] [4]} Hier wird die zu analysierende Lösung in Tröpfchenform per Hand oder automatisch auf den Träger pipettiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entstehen inhomogene Filme, dessen Reproduzierbarkeit vom Präparator abhängig ist. Bessere Filmhomogenität und Reproduzierbarkeit der Auftragung können durch automatisierte Sprühtechniken erreicht werden.^{[13] [23] [24] [25]} Bei der Ausführung der Sprühtechniken gibt es ebenfalls Unterschiede. Entweder kann die Polymer/Matrix/Salz-Lösung aufgesprüht werden, oder die einzelnen Lösungen werden schichtweise aufgetragen. Einen anderen Zugang zur Probenvorbereitung bietet eine Methode, bei der die Polymerprobe, die Matrix und das Salz als Festkörper in einer Mühle zerkleinert und homogenisiert werden. Anschließend kann die Mischung als feines Pulver auf den Träger gebracht werden.^[26] Das Ergebnis der MALDI-massenspektrometrischen Untersuchungen hängt also in vielfältiger Weise von der gesamten Prozedur der Probenvorbereitung ab.

2.1.2 Analysatoren

Die gängigen Formen sind der Flugzeitmassenanalysator (TOF, Time of Flight) in linearer oder orthogonaler Anordnung, der Sektorfeld-Analysator und der Quadrupol-Massenfilter.

2.1.2.1 Sektorfeld-Analysator

In einem Sektorfeldmassenanalysator passieren die beschleunigten geladenen Moleküle ein statisches Magnetfeld. Die orthogonal auf das Teilchen ausgeübte Kraft (Lorentz-Kraft) bewirkt die Änderung der Flugbahn. Die Ablenkung ist vom Masse/Ladung-Verhältnis (m/z) und von der Feldstärke abhängig. Im konstanten Magnetfeld können die Ionen ortsabhängig entsprechend dem Masse/Ladung-Verhältnis nachgewiesen werden. In einem einstellbaren Magnetfeld kann die Trennung und Fokussierung eines bestimmten m/z -Verhältnisses erreicht werden, so dass nur dieses Molekül den Detektor erreicht. Durch die Variation des Feldes können die unterschiedlichen Masse/Ladung-Verhältnisse gescannt werden.

2.1.2.2 Quadrupol

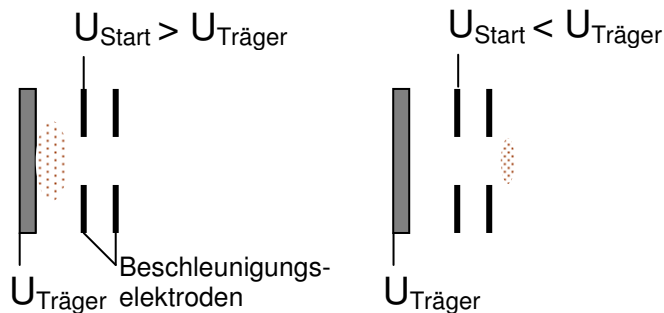
Bei einem Quadrupol-Massenfilter handelt es sich um eine Anordnung aus vier Elektroden.^[27] Die Elektroden befinden sich parallel zur Flugrichtung der Ionen. An sie wird eine Gleichspannung angelegt, die von einer Wechselspannung überlagert wird. Die jeweils diagonal gegenüber liegenden Stäbe haben die gleiche Spannung, wobei die Phase der angelegten Spannung gewechselt wird. Durch die Kombination der Gleich- und Wechselspannung können Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis innerhalb des Quadrupols fokussiert und zum Detektor geleitet werden. Durch die Variation der Frequenz der angelegten Wechselspannung können auf diese Weise unterschiedliche m/z -Verhältnisse analysiert werden. Die Ionenquelle sollte dabei kontinuierlich Ionen liefern.

2.1.2.3 Flugzeitmassenanalysator

In einem Flugzeitmassenanalysator erfolgt eine zeitliche Separation der Ionen. Der Aufbau eines Flugzeitmassenanalysators ist einfach. Es handelt sich um eine feldfreie Driftstrecke, in der die vorher beschleunigten Ionen driften. Bei einer konstanten Beschleunigungsenergie bekommen alle Ionen den gleichen Beitrag zur kinetischen Energie. Die kinetische Energie setzt sich aus der Masse und der Geschwindigkeit des Moleküls zusammen. Bei einer gegebenen Masse des Moleküls und der für alle Moleküle gleichen Beschleunigungsspannung kann jedem Molekül eine bestimmte Geschwindigkeit zugeordnet werden. Die Moleküle werden nach dem Verlassen der Driftstrecke zeitlich versetzt, entsprechend den Fluggeschwindigkeiten, detektiert. Um aus der Zeitbestimmung eine Massebestimmung zu erhalten, muss eine Korrelation zwischen der Masse einer bekannten Substanz und der experimentell bestimmten Flugzeit stattfinden. Dieser Vorgang wird als Kalibrieren bezeichnet. Der Flugzeitanalysator erfordert eine gepulste Arbeitsweise, um einen definierten Startpunkt für die Messung zu erhalten. Deshalb eignet sich dieser Analysator besonders gut zur Kombination mit Laserdesorptionstechniken, in dem die Laserpulse als Startsignale dienen. Bei einer kontinuierlichen Arbeitsweise kann ein orthogonaler Aufbau (oa-TOF, orthogonal acceleration TOF) eingesetzt werden, in dem Massenanalysator senkrecht zur Ionenquelle aufgebaut ist.^[28] Die Zeitauflösung ergibt sich aus der Zeitdifferenz, mit der die Ionen gleicher Masse vom Detektor detektiert werden. Die Zeitverzögerung entsteht bereits in der Ionenquelle und nimmt während der Driftstrecke zu.

Die Zeitverzögerung in der Ionenquelle wird durch den explosionsartigen Analytaustritt durch die Laserdesorption verursacht. Die Moleküle driften dabei mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in unterschiedliche Raumrichtungen, noch bevor sie zur Analyse mit

einem TOF-Analysator beschleunigt wurden. Moleküle mit der gleichen Masse haben durch diesen Vorgang unterschiedliche Startpositionen und durchlaufen deshalb unterschiedliche Beschleunigungsstrecken in der Beschleunigungsphase. Um die unkontrollierte Probenverbreitung zu vermeiden, wird die sogenannte *Delayed Extraction* (verzögerte Extraktion) durchgeführt (Schema 3).



Schema 3: Vorgang der verzögerten Extraktion.

Eine zusätzliche Elektrode mit einem höheren Potential (U_{Start}) als die Probe ($U_{\text{Träger}}$) bewirkt, dass die schnelleren Ionen, die sich durch die Desorption bereits weiter vom Probenträger entfernt haben, abgebremst werden. Dadurch werden die Moleküle nahe der Probenoberfläche gesammelt, die örtliche Differenz in den Startpositionen nimmt ab. Danach erfolgt die Beschleunigung und die Analyse im TOF-Analysator.

Eine weitere Kompensation der Energieverteilung der Moleküle mit gleicher Masse erfolgt durch den Reflektor, der auch als Ionenspiegel bezeichnet wird (Abb. 1).

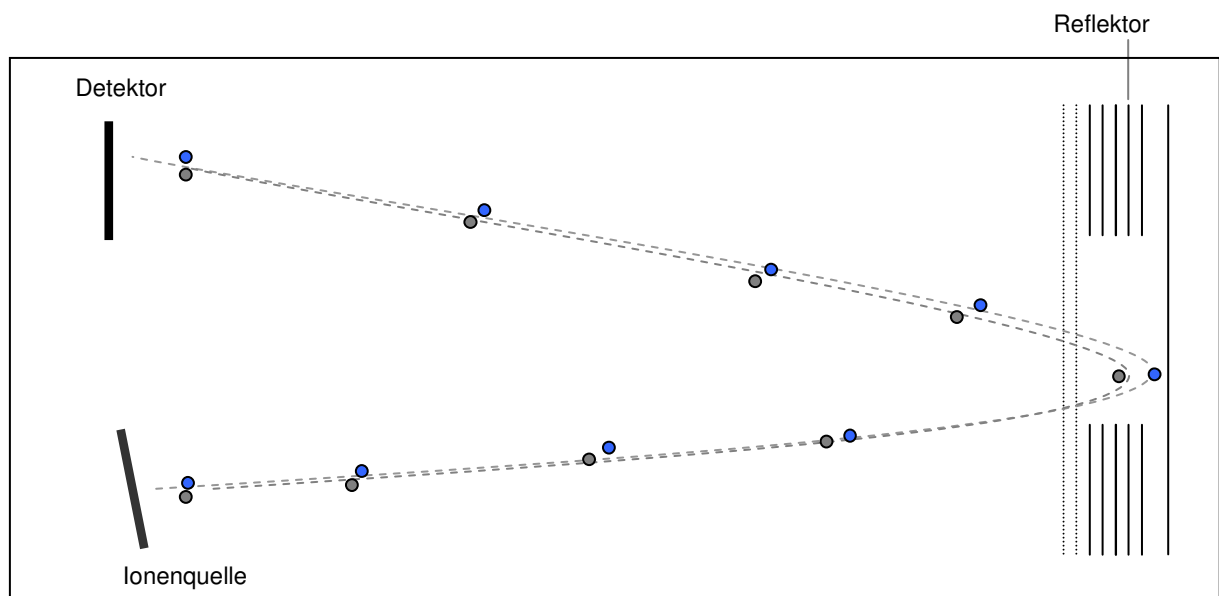


Abb. 1: Funktionsweise eines Reflektors bei der Kompensation der Energieverteilung von Molekülen mit gleicher Masse.

Ein Reflektor besteht aus ringförmigen Elektroden und baut ein Gegenfeld auf, in dem die Moleküle eine Kurvenflugbahn zurücklegen und die Flugrichtung ändern. Die energiereicheren Moleküle dringen tiefer ins Bremsfeld des Reflektors ein und durchlaufen dadurch eine längere Strecke als die energieärmeren Moleküle gleicher Masse, die eine kürzere Strecke bis zum Detektor durchlaufen. Am Detektor treffen beide Moleküle ungefähr zeitgleich auf. Durch die Verlängerung der Flugstrecke verlängert sich auch die Flugzeit der Ionen. Die Verlängerung der Flugzeit wirkt sich positiv auf die Massenauflösung der Moleküle mit unterschiedlichen Massen aus, da sich der Flugzeitunterschied zwischen den unterschiedlichen Massen erhöht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein MALDI-CID-TOF²-Massenspektrometer (Axima, Shimadzu Biotech) verwendet.^[12] Sein schematischer Aufbau ist in Abb. 2 dargestellt.

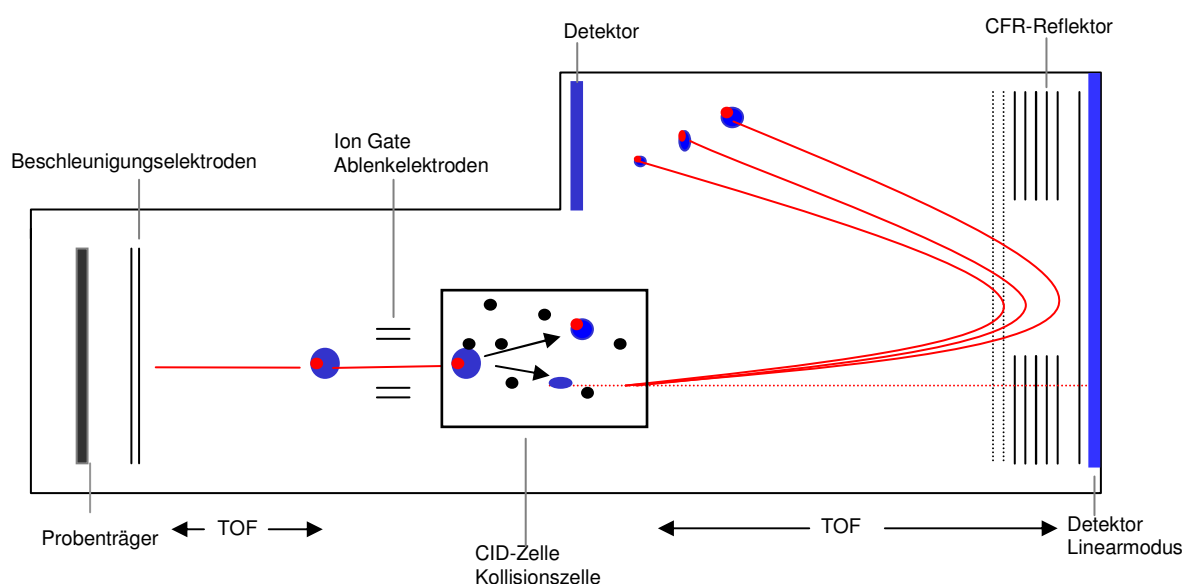


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Axima-TOF², Shimadzu Biotech.

Dieses Gerät ist ausgerüstet mit einem sogenannten *Curved Field Reflectron* (CFR). Der örtliche Spannungsverlauf an den Ringelektroden im CFR kann, basierend auf den fokussierenden Eigenschaften, als ein Kreisbogen beschrieben werden. Dieser Reflektortyp ist von Cotter und Cornish speziell zur Ionenfokussierung und Beschleunigung in Tandem-massenspektrometrischen Experimenten entwickelt worden.^[29] Die Tandem-Experimente können durch eine Kollisionszelle realisiert werden (Abb. 2), in der die Analytmoleküle auf Gasmoleküle treffen. Die Kollisionszelle befindet sich in der feldfreien Driftregion des Flugzeitmassenanalysators. Die Fragmenten, die durch den Zusammenstoß von Gas und Analytmolekülen entstehen, driften mit der Geschwindigkeit des ursprünglichen

Analytmoleküls (später als Mutterion bezeichnet) weiter in den Reflektor. Hier erfahren sie eine Beschleunigung und Richtungsänderung, so dass sie nach einer weiteren Driftstrecke vom Detektor erfasst werden. Die beabsichtigte stoßinduzierte Dissoziation wurde in dieser Arbeit zur Strukturanalyse an Polymeren eingesetzt.

Zum Verständnis der durchgeführten Experimente ist die Erläuterung eines weiteren Bauteils von Bedeutung. Es handelt sich um das sogenannte *Ion Gate*, eine Ablenkelektrode, mit der aus der gesamten Menge der Analytmoleküle bestimmte Moleküle mit einem bestimmten Masse/Ladung-Verhältnis selektiert werden können. Im eingesetzten Massenspektrometer (Abb. 2) befindet sich das *Ion Gate* vor der Kollisionszelle. Die Funktionsweise ist schematisch in Abb. 3 dargestellt.

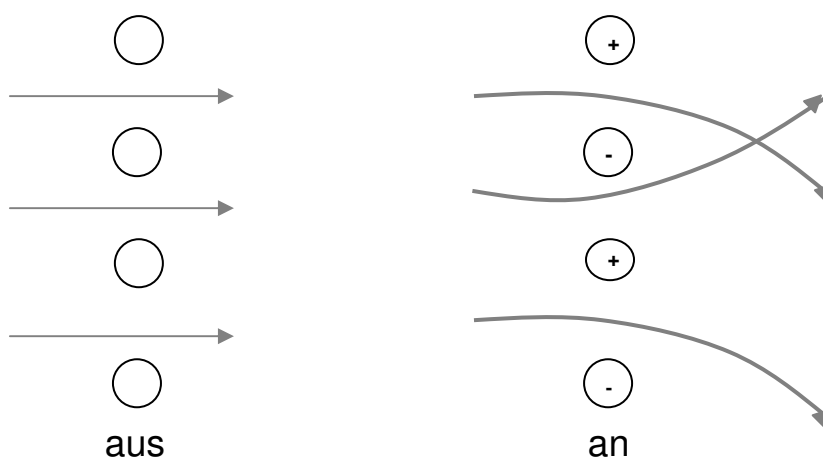


Abb. 3: Funktionsweise der Ablenkfelder im *Ion Gate*.

Es handelt sich um ein Bradbury-Nielsen-Wire-Gate, welches sich aus zwei überlappenden und elektrisch isolierten Drahtanordnungen zusammensetzt.^[30] Wenn beide Anordnungen auf dem gleichen Potential liegen, können geladene Moleküle ungehindert passieren. Wenn die Drähte alternierend auf ein positives und negatives Potential geschaltet werden, werden die Moleküle durch das orthogonal zur Flugrichtung angelegte elektrische Feld abgelenkt.

In dem verwendeten Massenspektrometer wurden zwei gleiche Gates eingebaut. Ein Gate definiert das Öffnen und das zweite definiert das Schließen des zu selektierenden Massenbereiches. Durch diese Anordnung gelangen nur Teilchen mit einem bestimmten Masse/Ladung-Verhältnis zum Detektor, Teilchen mit einem Masse/Ladung-Verhältnis oberhalb oder unterhalb des definierten Fensters werden abgelenkt. Die Auflösung des isolierten Mutterions beträgt bis zu 400 FWHM (Full Width at Half Maximum, siehe Abschnitt 2.3).^[27] Das selektierte Mutterion gelangt nach dem Passieren des Ablenkbereiches in die Kollisionszelle, in der es fragmentiert wird. Die Fragmente sowie die intakten

Mutterionen erfahren im Reflektor eine Richtungsänderung und Beschleunigung und werden nach dem Durchlaufen einer weiteren Driftstrecke detektiert.

Die möglichen Betriebsmodi des eingesetzten Massenspektrometers werden wie folgt zusammengefasst. Dieses Gerät erlaubt eine Messung im Linear- oder Reflektormodus. Die Betriebsweise im Reflektormodus bewirkt durch die fokussierenden Eigenschaften und die Verlängerung der Flugzeit eine Verbesserung der Auflösung. Der Einsatz der Ablenkelektrode, der Kollisionszelle und des Reflektors ermöglicht die Fragmentanalyse eines ausgewählten Mutterions. Die experimentellen Variationsmöglichkeiten an diesem Gerät bestehen in der Änderung der Verzögerungszeit bei der verzögerten Extraktion, der Änderung der Kollisionsgases und des Druckes sowie der Einstellung des zu selektierenden Massenfensters. Die Beschleunigungsspannung und die Reflektorspannung können nicht verändert werden.

2.1.3 Detektion

Als Detektoren werden häufig Elektronenvervielfacher (EM) unterschiedlicher Formen eingesetzt. Sie bestehen aus nacheinander geschalteten Dynoden, die in der Wirkungsweise einem Photomultiplier entsprechen. Auch ein *Channel Electron Multiplier* (auch als Channeltron bezeichnet) wird eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen Kanal, ein Rohr mit einer Innenwandbeschichtung, aus der die Elektronen herausgeschlagen werden können. Die Form des Kanals kann gerade oder gekrümmt sein. Beide Möglichkeiten der Elektronenvervielfältigung, EM und Channel EM, sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.^[31]

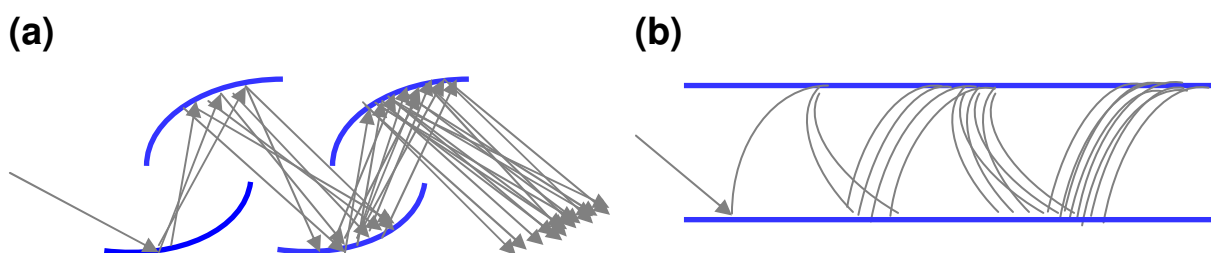


Abb. 4: Elektronenverstärkung in einem EM (a) und in einem Channel EM (b).

Die energiereichen Ionen treffen auf die Kathode und setzen dadurch Elektronen frei, die in Richtung der Anode beschleunigt werden und durch den Zusammenstoß mit weiteren Dynoden, bzw. der Wand des Channeltrons, kaskadenartig weitere Elektronen freisetzen. Die Kanäle, die Channeltrons, können zu einer Platte zusammengefasst werden, die als *Multi/Micro Channel Plate* bezeichnet wird.

2.2 Fragmentierung in der Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrometrie

Neben der bereits angesprochenen Möglichkeit zur gezielten Fragmentierung von intakten Polymerketten in einer Kollisionszelle bestehen noch weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von Fragmentionen. Diese Möglichkeiten werden in diesem Kapitel diskutiert.

2.2.1 Kollisionsinduzierte Dissoziation

In der CID-Zelle erfolgt eine Kollision zwischen dem beschleunigten Analytmolekül und einem Gas (z. B. Edelgas). Die Kollisionsenergie hängt dabei von der Masse und Energie des Analyten vor dem Stoß und von der Masse des eingesetzten Gasmoleküls ab. Unter Annahme eines zentralen Stoßes kann die Kollisionsenergie wie folgt berechnet werden.^[32]

$$E_{\text{coll}} = E_{\text{lab}} \times \frac{M_g}{M_g + M_i}$$

E_{coll}	Kollisionsenergie
E_{lab}	Beschleunigungsenergie
M_g	Masse des Gasmoleküls
M_i	Masse des Ions

Gleichung 1: Berechnung der Kollisionsenergie.

Die Energie eines geladenen Teilchens in einem elektrischen Potential ergibt sich aus dem Produkt der Ladung und der Potentialdifferenz und hat die Einheit eV. Für ein Proton, das ein Potential von 20 kV durchläuft, beträgt die Energie 20 keV.

Die Kollisionsenergie lässt sich nach Gleichung 1 beispielsweise für die Gase Helium, Argon und Xenon berechnen. Als Beispiel wurde die Beschleunigungsspannung von 20 kV und die Masse des Ions von 4000 Da ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Berechnung der Kollisionsenergie für die Beschleunigungsspannung von 20 kV.

M_i/Da	$E_{\text{coll}}/\text{eV}$		
	He	Ar	Xe
4000	10	198	634

Um die Bedeutung der berechneten Kollisionsenergien zu verstehen, können diese mit den Erfahrungswerten aus CID-Fragmentierungsexperimenten von Peptiden verglichen werden. Um Brüche in Peptiden zu verursachen, ist erfahrungsgemäß eine Kollisionsenergie im

Bereich von 20-25 eV notwendig.^[33] Unter der unrealistischen Annahme, dass das gleiche Fragmentierungsverhalten für beliebige Polymere gilt, kann gefolgert werden, dass die Kollisionsenergie, die durch einen Stoß mit Helium entwickelt wird, nicht ausreichend ist, um ein Polymer mit der Masse von 4000 Da zu fragmentieren. Die Kollisionsenergie von Argon und Xenon sollte für die Fragmentierungen im Massenbereich von 4000 Da ausreichen. Auch wenn der Vergleich nicht realistisch ist, so kann er trotzdem als erste Orientierung genutzt werden. Einen weiteren Anhaltspunkt zur Abschätzung des Fragmentierungsverhaltens stellen die Bindungsenergien dar. Die mittleren Bindungsenthalpien der C-C-, C-N- und C-O-Einfachbindungen liegen im Bereich von 3-4 eV.^[34] Die Kollisionsenergie von 20-25 eV sollte daher ausreichend sein, um Bindungsbrüche unabhängig von der chemischen Zusammensetzung zu verursachen. Bei dieser Betrachtungsweise darf die Tatsache nicht vernachlässigt werden, dass die Kollisionsenergie auf das ganze Polymermolekül und nicht auf eine lokalisierte Bindung übertragen wird.

Abhängig von der Stoßenergie werden die Kollisionsexperimente in hochenergetische (HE, High Energy) und niederenergetische (LE, Low Energy) Experimente unterteilt. Die LE-CID-Experimente bewegen sich im Bereich bis 100 eV, die Kollisionsenergie in HE-CID liegt im keV-Bereich.^[35] Nach Gleichung 1 kann die Kollisionsenergie in Abhängigkeit von der Ionenmasse bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV für unterschiedliche Stoßgase berechnet werden. Die graphische Auftragung ist in Abb. 5 dargestellt.

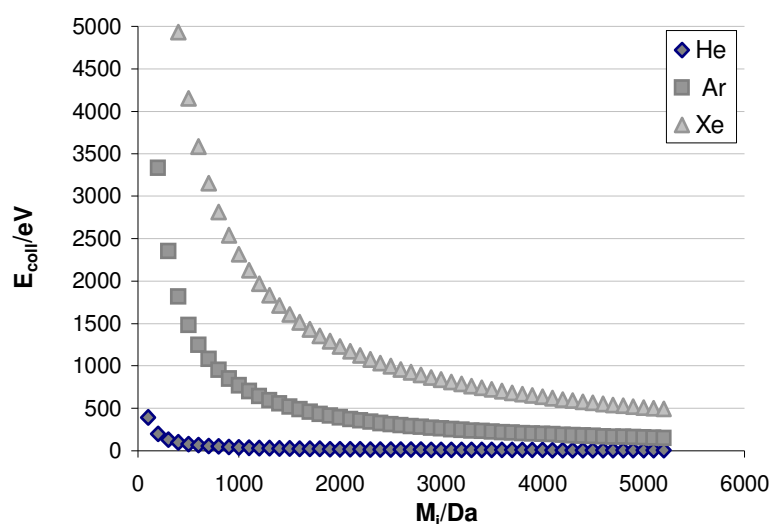


Abb. 5: Kollisionsenergie für Stoßgase He, Ar, Xe; Beschleunigungsspannung 20 kV.

Die Auftragung in Abb. 5 verdeutlicht die Abhängigkeit der energetischen Stoßbedingungen von der Molmasse des untersuchten Analyts. Die Stoßgase Argon und Xenon sind demnach

besser zur Realisierung der HE-CID-Experimente geeignet. Helium eignet sich zur Realisierung von HE-Bedingungen nur bei den Zusammenstößen mit sehr niedermolekularen Verbindungen.

Die Kollisionsenergie bewirkt eine Destabilisierung des Analytmoleküls, die zur Dissoziation einer Bindung führt. Theoretisch kann ein Bindungsbruch in jeder Bindung stattfinden. Es gibt eine Reihe kinetischer Theorien, die den Zusammenstoß von Teilchen und die daraus resultierenden Reaktionen in der Gasphase beschreiben. Ein anschauliches Bild der möglichen Vorgänge liefert die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie.^[36] Diese Theorie beschreibt die Verteilung der Aktivierungsenergie, in diesem Fall durch einen Stoß, auf die unterschiedlichen Freiheitsgrade des Moleküls. Das Molekül kann dabei als eine Reihe von Oszillatoren dargestellt werden, von denen ein Oszillator, der kritische, außerhalb des harmonischen Bereiches angeregt wird und die betroffene Bindung dissoziiert.

Da es sich bei den Analytmolekülen um geladene Teilchen handelt, werden zwei Möglichkeiten zur Dissoziation einer Bindung diskutiert. Eine Möglichkeit ist, dass die Ladung keinen Einfluss auf die Dissoziation hat (charge remote). Die Ladung kann aber auch den Bruch induzieren (charge induced).^[37] Beispielsweise stellt die Alpha-Spaltung einen ladungsinduzierten homolytischen Zerfall dar und wird oft zur Erklärung des Bruchmechanismus in der klassischen Elektronenstoß-MS verwendet.^[38]

Die Position der Ladung innerhalb der Molekülkette in der Gasphase wurde für die Polymere PEG und PMMA simuliert.^{[39] - [42]} Die Adduktbildung erfolgt auf unterschiedliche Weise. Bei beiden Polymeren findet die Koordination des Alkalimetalls mit Sauerstoffen statt. PEG umhüllt das Alkalimetall, so dass sich die Ladung im Molekülknäuel befindet. Im Falle des PMMA wird dagegen eine U-Form gebildet, wobei der Adduktbildner sich am offenen U-Ende befindet.

Die Größe des Alkalimetalls korreliert mit der Größe der Polymerkette.^[43] Größere Moleküle bilden stabilere Addukte mit schwereren Metallen. Dieses Verhalten grenzt möglicherweise den Massenbereich der Fragmentierungsexperimente ein. In Fragmentierungsexperimenten wird ein großes Molekül in kleine Teile abgebaut. Die Stabilität der Fragmentationen nimmt also im Vergleich zum Mutterion ab, da das adduktbildende Metall gleich bleibt und die Molekülgröße sich verringert.

Die Bildung der Fragmentationen im CID-Prozess hängt von vielen technischen und physikalisch-chemischen Parametern ab. Die Stoßenergie ist ein wichtiger Parameter, der von der Masse der zusammenstoßenden Moleküle, deren Beschleunigungsenergie und dem Ort des Zusammenstoßes abhängt. Die Labilität oder Stabilität der Bindungen hängt von der

Chemie der Bindungen, der Addukte und deren Verteilung innerhalb der Polymerkette ab. Außerdem kann der sterische Aufbau des Moleküls einen Einfluss auf die Stabilität der Fragmente haben.

2.2.2 Weitere Dissoziationsarten

Die Bildung der Fragmentionen hängt von der übertragenden Energie ab und wird in einem harten Ionisierungsprozess (EI-MS, Electron Impact) bereits in der Ionenquelle verursacht. Auch durch weiche Ionisierungstechniken wie MALDI kann ein Zerfall der Moleküle stattfinden. Durch den Überschuss an Laserenergie können die Polymermoleküle in der Driftstrecke zerfallen. Dieser Vorgang wird als *Post Source Decay* bezeichnet und wird zur Strukturanalyse eingesetzt. Auch hier ist die Separation eines bestimmten Mutterions notwendig, damit die Fragmentmoleküle einer bestimmten Mutterverbindung zugeordnet werden können. Als Massenfiter können Quadrupole oder die Ablenkfelder wie *Ion Gate* eingesetzt werden.^{[43] - [46]}

2.3 Aufbau des Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrums von Polymeren

In diesem Abschnitt werden grundlegende massenspektrometrische Begriffe und ein Beispiel für den Aufbau eines Polymer-MALDI-Spektrums besprochen. Die Auflösung R (Resolution) ist ein wichtiges Charakteristikum eines Massenspektrometers. Sie ist als Quotient der Masse M und der Differenz ΔM , durch die sich ein weiteres Ion mit der Masse $M+\Delta M$ unterscheidet, definiert (Gleichung 2).

Gleichung 2: Definition der Auflösung.

$$R = \frac{M_1}{M_2 - M_1} = \frac{M_1}{\Delta M}$$

R	Auflösung
M_i	Masse eines Ions
ΔM	Massendifferenz

Um ein Ion mit der Masse M getrennt von einem Ion mit der Masse $M+1$ (Isotopenauflösung) aufnehmen zu können, muss der Zahlenwert der Auflösung der zu untersuchenden Masse

gleich sein. Die Massenauflösung für ein gegebenes Ion kann durch die Signalbreite beschrieben werden, z. B. die Breite bei halber Signalthöhe (FWHM, Full Width at Half Maximum, Abb. 6).

Atomkerne eines Elements können eine unterschiedliche Anzahl an Neutronen bei gleicher Zahl von Protonen enthalten. Diese Kerne, die sich durch die Anzahl an Neutronen unterscheiden, werden als Isotope bezeichnet. Für das Vorkommen eines Isotops gibt es eine natürliche Wahrscheinlichkeit. Silber hat z. B. zwei Isotope mit Massen von 107 Da und 109 Da, deren natürliches Vorkommen annähernd gleich groß ist. Im Massenspektrum werden daher zwei Signale bei den angegebenen Massen registriert, die dem gleichen Element angehören (Abb. 6).

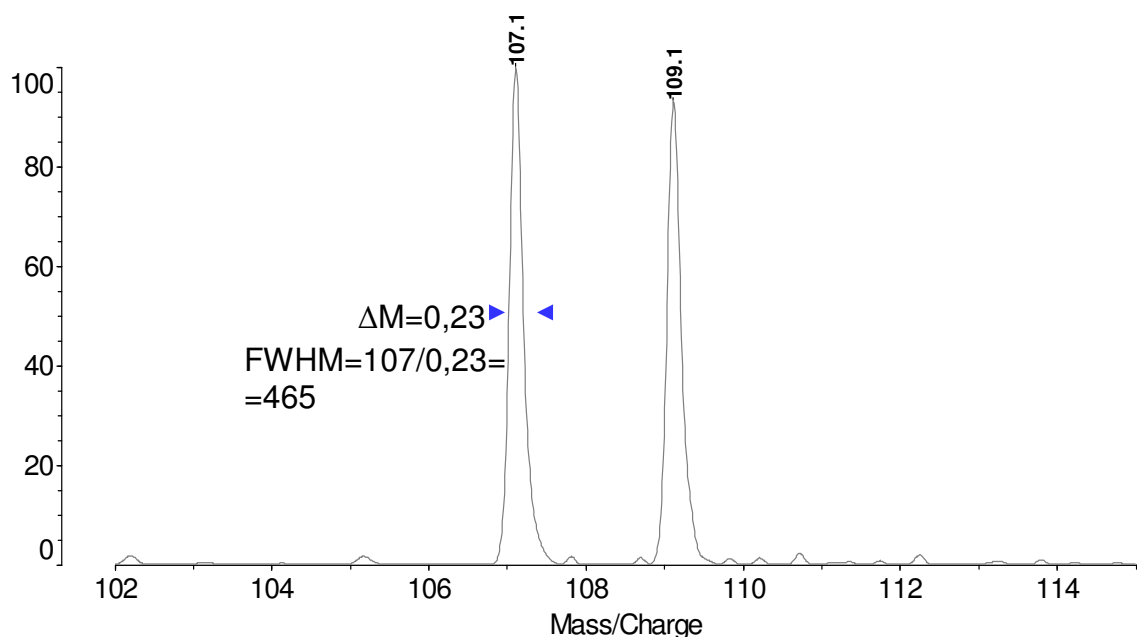


Abb. 6: Massenspektrum der Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag .

Da ein Molekül aus mehreren Atomen zusammengesetzt ist und die Atome eine natürliche Isotopenverteilung aufweisen, wird in der Massenspektrometrie ein Isotopenmuster registriert. Dieses Muster hat eine bestimmte natürliche Breite, die Intensitäten haben einen charakteristischen Verlauf. Ob alle Isotope aufgelöst werden können, hängt von dem eingesetzten Gerät ab.

Die Massen der Moleküle können auf unterschiedliche Weise berechnet werden. Die nominelle Masse M_n wird aus ganzzahligen Werten des häufigsten Isotops berechnet. Die durchschnittliche Masse M_{av} wird als Mittelwert der Isotopenmassen berechnet, gewichtet mit der natürlichen Häufigkeit. Die monoisotopische Masse M_{mi} wird zu jedem Isotop unter

Berücksichtigung der Nachkommastellen berechnet. Ein Beispiel für ein Polystyrol-Trimer (PS-Trimer) ist in Abb. 7 gegeben.

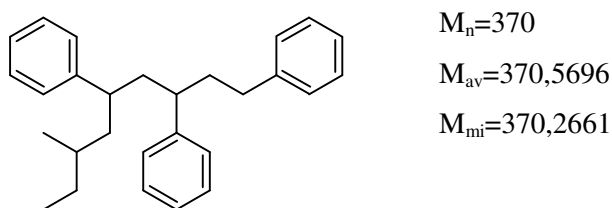


Abb. 7: Struktur des PS-Trimers.

Je größer die Molekülmasse, umso größer ist der Unterschied zwischen der nominellen und der durchschnittlichen Masse des Moleküls. Für Polymere ist die nominelle Masse keine genaue Größe. Abhängig von der Auflösung des Massenspektrometers wird die monoisotopische oder die durchschnittliche Masse bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde überwiegend mit der durchschnittlichen Masse gearbeitet.

Synthetische Polymere weisen wegen der verwendeten Polymerisationsverfahren keine einheitliche Molmasse, sondern eine Molmassenverteilung auf. Diese Molmassenverteilung ist aus den Massen einzelner Oligomere zusammengesetzt. Ein Beispiel für das MALDI-Spektrum eines Polystyrolstandards ist in Abb. 8 dargestellt.

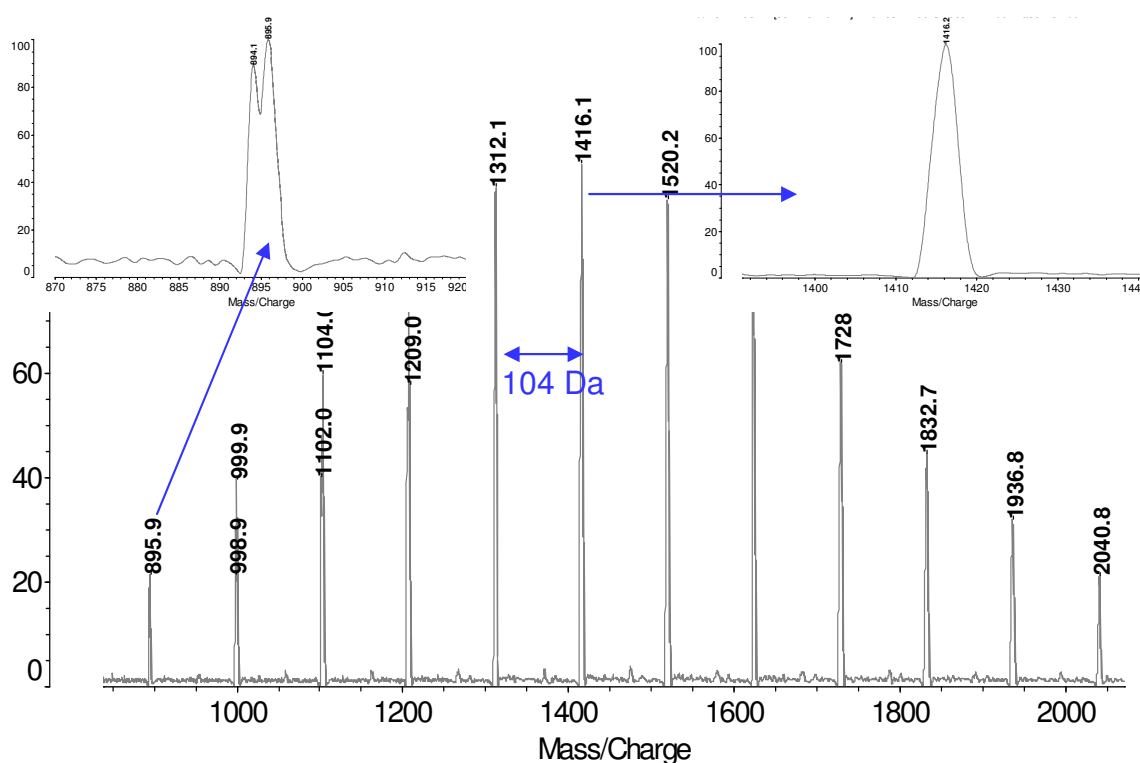


Abb. 8: MALDI-Spektrum von PS.

In der Abb. 8 sind Signale mit einem Abstand von 104 Da zu sehen. Die Masse von 104 Da entspricht der Masse eines Styrolmoleküls. Es handelt sich also um Oligomere des Polystyrols, die sich um eine Monomereinheit unterscheiden. Theoretisch haben die einzelnen Signale die Form eines Dubletts, weil Polystyrol als Silberaddukt vorliegt (Vergleich Abb. 6). Der Parameter FWHM beträgt ca. 400. Diese Auflösung ist ausreichend um das Signal bei 895 Da als Dublett zu erkennen (Vergrößerung in Abb. 8 links). Im Massenbereich bei 1416 Da ist diese Auflösung nicht mehr ausreichend, um das Signal als Dublett aufzulösen (Vergrößerung in Abb. 8 rechts). Hier wäre eine Auflösung von ca. 700 notwendig.

2.4 Anwendungen der Matrix-unterstützten Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrometrie

Die MALDI-Massenspektrometrie kann zur Bestimmung von Molmassen und Molmassenverteilungen, zur Aufklärung der Massen von Endgruppen, zur Beschreibung der chemischen Heterogenität und Nachverfolgung von chemischen Reaktionen eingesetzt werden. Es gibt zahlreiche publizierte Anwendungen. Im Folgenden werden nur wenige ausgewählte Beispiele präsentiert.

Ein Beispiel für den Einsatz von MALDI-MS und ESI-MS (Elektrospray-MS) zur Bestimmung von Molmassenverteilungen, der Verfolgung von Reaktionen und der Charakterisierung von Endgruppen zeigt eine Studie von Ladaviere.^[47] Hier wurden Polystyrole verglichen, die durch unterschiedliche lebende kontrollierte radikalische Polymerisationen synthetisiert worden sind und labile Endgruppen wie Thioester, Nitroxide und Halogenide tragen. Die Endgruppen konnten in der ESI-Untersuchung unter Zugabe von Na-Salz nachgewiesen werden. Im MALDI-Untersuchungsprozess wurde festgestellt, dass die labilen Endgruppen als Ag-Salze abgespalten werden, wodurch unfunktionalisierte Polystyrole entstehen und detektiert werden. Neben den reaktionsrelevanten Charakteristika wie der Molmassenbereich der entstandenen Polystyrole und die chemische Heterogenität der Endgruppen konnte auch der Einfluss der untersuchungsrelevanten Bedingungen während der MALDI-Prozedur demonstriert werden.^[48]

Ein weiteres Beispiel für die Endgruppenzuordnung stellt eine Studie von Spriestersbach dar, in der unterschiedliche fettalkoholterminierte Polyethylenglykole (Alkoxy-PEG) mittels der Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption (LC-CC) von PEG getrennt und die Fraktionen mittels MALDI-MS untersucht wurden.^[49] Die Masse des terminierenden

Fettalkohols konnte mittels MALDI-MS in jeder Fraktion berechnet und die Fraktionen dadurch charakterisiert werden. Es konnte bestätigt werden, dass die Trennung mittels LC-CC (PEG) in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Fettalkohols erfolgt.

Die Stoffklasse der Polyurethane findet aufgrund der modifizierbaren physikalischen Eigenschaften zahlreiche technische Anwendungen beispielsweise als Schäume, Beschichtungen oder Elastomere. Um die Eigenschaften gezielt anpassen zu können, ist ein besseres Verständnis der inneren Struktur der Polyurethane nötig. Die MALDI-MS ist zur Untersuchung der Hartphasen eingesetzt worden, die durch die Hydrolyse aus den Polyester- und Polyetherschäumen gewonnen wurden.^[50] Bei den Hartphasen handelt es sich um die Urethan-Oligomere, die durch die Reaktion der Diisocyanate 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) und 4,4-Methylenbiphenyldiisocyanat (MDI) mit Wasser im Polyethermedium entstanden sind. Im idealen Fall handelt es sich bei der Bildung der Urethan-Einheiten um eine statistische Reaktion, deren Wahrscheinlichkeit durch das Verhältnis der eingesetzten Edukte Wasser und Diisocyanat bestimmt wird. Das MALDI-Spektrum zeigte eine Oligomerenverteilung im Massenbereich unter 1000 Da mit den Massenabständen, die für die Monomere TDI und MDI charakteristisch sind. Die Verteilung der Signalintensitäten im MALDI-Spektrum konnte entsprechend dem Schulz-Flory-Gesetz ausgewertet werden. Auf diese Weise konnte die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der Urethan-Einheiten abgeschätzt und mit den Erwartungswerten verglichen werden. Teilweise wurden stark abweichende Werte festgestellt, die darauf hingedeutet haben, dass die Reaktion nicht statistisch erfolgt, sondern durch die Löslichkeit der wachsenden Urethankette in der Polyetherumgebung limitiert wird. Die geringe Löslichkeit fördert das Ausfallen der Urethansegmente und verhindert dadurch das Kettenwachstum, so dass ein niedrigerer Polymerisationsgrad als theoretisch möglich beobachtet wird. In diesem Fall konnte MALDI einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Reaktion leisten.

Die Untersuchung und Auswertung von Copolymeren stellt eine interessante Aufgabe für die MALDI-MS dar. Eine Möglichkeit zur Auswertung von MALDI-Spektren ist von van Herk am Beispiel der Polystyrol-*b*-Polyisopren-Blockcopolymere (PS-*b*-PI) gezeigt worden.^[51] Die PS-*b*-PI-Blockcopolymere wurden mit Hilfe einer statistischen mathematischen Auswertung analysiert.^{[52] [53]} Die verwendeten Blockcopolymere wurden mittels lebender anionischer Polymerisation synthetisiert, wobei Proben nach der Polymerisation des ersten Blockes und im Laufe der Polymerisation des zweiten Blockes entnommen wurden. Der Massenbereich der untersuchten Proben lag unter 4000 Da. Die mathematische statistische Auswertungsmethode beruht auf einer Matrixrechnung, in der die theoretisch mögliche

Polymerzusammensetzung, die Intensität der Isotopenverteilung zu jeder Zusammensetzung sowie mögliche Überlagerungen der Massen berücksichtigt werden. Die Massendifferenz zwischen zwei Styrol- und drei Isopren-Einheiten beträgt 4 Da, die Silberaddukte erzeugen eine Massendifferenz von 2 Da. Zusätzlich kann die mögliche Endgruppenverteilung das Isotopenmuster komplizierter gestalten. Durch den Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen war es möglich, die Kettenlängenverteilung sowie die chemische Zusammensetzung im Blockcopolymer zu bestimmen. Der Vergleich zwischen den Werten für den ersten Block mit dem Blockcopolymer erlaubte eine Aussage darüber, ob die Blocklängenverteilung sich während der Polymerisation verändert. Um diese Vorgehensweise anwenden zu können, sind hohe Anforderungen an die experimentellen Bedingungen gestellt. Die monoisotopische Auflösung sowie hohe Genauigkeit der Messung müssen gewährleistet sein. Die Inhomogenität in den Endgruppen kann zusätzliche Massenüberlagerungen hervorrufen und dadurch die Auswertung erschweren. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Blockcharakteristika (MWD, CCD) der Blockcopolymere durch den Vergleich mit dem reinen Homopolymer, aus dem der erste Block synthetisiert wurde, entstanden sind. Ohne den Vergleich mit den Vorstufen ist mit diesem Verfahren keine Differenzierung zwischen blockartigen oder statistischen Strukturen möglich.

Die Charakterisierung von Blockcopolymeren kann allgemein mittels chromatographischer Methoden erfolgen. Das PS-*b*-PI-Blockcopolymer wurde mittels 2D-LC untersucht, wobei eine Kopplung der LC-CC am kritischen Punkt von PS und PI in der ersten Dimension mit der SEC in der zweiten Dimension erfolgte.^{[54] - [57] [58]} Diese Methode wurde zur Charakterisierung der Blocklängenverteilungen sowie zur Bestimmung der Molmassenverteilung der Gesamtprobe eingesetzt. Kombiniert mit der ¹H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) als Detektor kann die genaue Zusammensetzung im Blockcopolymer zu jedem Elutionsvolumen bestimmt werden, wobei sogar die Mikrostruktur des Polyisoprens in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen verfolgt werden kann.^[59]

Techniken wie NMR oder IR-Spektroskopie werden für die Charakterisierung des Polyisoprens verwendet. Mittels dieser Methoden ist es möglich, den Anteil an Doppelbindungen oder den Anteil an unterschiedlichen Mikrostrukturen, die durch unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten innerhalb des Monomers entstehen, zu bestimmen.^{[60] [61]} Die MALDI-Massenspektrometrie kann keine Aussagen über die Mikrostruktur der Polyisoprene liefern. Daher ist es eine interessante Aufgabe, einen Zugang zu diesen Informationen über MS/MS-Experimente zu finden.

2.5 Anwendungen von Fragmentierungstechniken

Die ersten Publikationen zu CID-Experimenten an Polymeren gehen bis in die Mitte der 90er Jahre zurück und wurden von der Gruppe um Yates, Bateman, Jackson und Scrivens veröffentlicht. Die anfänglichen Untersuchungen wurden an Peptiden durchgeführt.^[32] Es wurde ein MALDI-*oa*-TOF-Massenspektrometer eingesetzt, wobei die Analytionen vor der Kollisionszelle auf 800 eV abgebremst wurden. Die LE-CID-Bedingungen wurden mit Helium als Stoßgas und die HE-CID-Bedingungen mit Xenon realisiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Ergebnisse der LE-CID mit den Ergebnissen der PSD-Experimente vergleichbar sind.

Die Untersuchungen an synthetischen Homopolymeren wie Polyethylenglykol (PEG), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) folgten 1996-1997.^{[44] [62]} Das Fragmentspektrum des PEGs im Massenbereich unter 1500 Da zeigte eine Fragmentionenverteilung über den ganzen Bereich bis zum Mutterion. Die Intensität der niedermolekularen Fragmente war gegenüber den Intensitäten der Fragmentionen im höhermolekularen Bereich leicht erhöht. Die Fragmentionen wurden drei Serien zugeordnet. Zwei Serien entstanden unter Erhalt der Endgruppe durch die 1,4-H₂-Eliminierung und eine Serie entstand durch die homolytische Spaltung nahe des Kettenendes.^{[63] [64]}

Das Fragmentierungsverhalten von PMMA und PS unterschieden sich dagegen von PEG. Die untersuchten Mutterionen lagen im Massenbereich 3000-4000 Da. Deutliche Fragmentsignale wurden nur im niedermolekularen Bereich beobachtet: Für PMMA wurden Fragmentionen unter 1000 Da für ein Mutterion über 4000 Da beobachtet, beim PS lagen die Fragmentionen unter 500 Da für Mutterionen im Bereich von 1500-3000 Da. Auch hier wurden Serien mit einem Massenabstand entsprechend der Monomermasse beobachtet, wobei die Vorschläge für PMMA unter der Abspaltung der Estergruppe formuliert wurden.

Ab 2007 gab es eine Reihe von Publikationen von Gies (MALDI-TOF²-CID, Stoßgas Luft, Beschleunigungsspannung 8 kV, Genauigkeit $\pm 0,1$ Da) und von Polce (Hexapol, *oa*-TOF, Ar, $E_{\text{lab}}=200$ eV, monoisotopisch), die sich mit der Aufklärung des Fragmentierungsmechanismus des Polystyrols und seiner Derivate wie Poly-(*p-tert*-butylstyrol), Poly-(*p*-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol), Polystyrol mit Hydroxy-Endgruppen und weiteren Derivaten beschäftigten.^{[65] [66] [67] - [70]} Der Fragmentierungsmechanismus wurde durch initiiierende Mehrfachbrüche, begleitet von der Depolymerisation, der Phenylwanderung und der 1,4-, 1,5- und 1,6-H-Umlagerung beschrieben. Es wurde festgestellt, dass die Modifizierungen entlang

des Polystyrol-Rückgrades wie z. B. beim Poly-(α -methylstyrol) einen größeren Einfluss auf die Chemie der Dissoziation als die Änderung der Endgruppen haben.

Funktionalisierte PEG-Derivate mit unterschiedlichen Alkyl-Endgruppen, arylischen Estern als Endgruppen sowie bifunktionalisierte Diole mit PEG-Seitenketten sind entsprechend von Jackson, Knop und Hanton untersucht worden.^{[71]-[73]} Die Kettenlänge der Alkylsubstituenten in den untersuchten Tensiden variierte von Nonyl bis Pentadecyl. Die Untersuchungen wurden an einem oa-TOF mit 800 eV Beschleunigungsenergie und Xenon als Kollisionsgas durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass analog zum PEG zwei Fragmentsysteme unter Erhalt der Endgruppen erhalten werden. Die Abspaltung der Alkylgruppe konnte beobachtet werden, wodurch die Masse der Endgruppe eindeutig identifiziert werden konnte. Die arylischen Ester verhalten sich analog, die Abspaltung der Endgruppe kann durch eine Umlagerung erklärt und die Endgruppe identifiziert werden.

Die MS/MS-Untersuchungen des bifunktionell ethoxylierten 2,4,7,9-Tetramethyldeca-5-in-4,7-diols erfolgten an einem Gerät mit einer Quadrupolionenfalle.^[73] Es sind jedoch keine genauen Angaben zum CID-Teil gemacht worden. Die Ergebnisse zeigten zwei Fragmentverteilungen mit unterschiedlichen Intensitäten. Eine Verteilung ist durch die Abspaltung einer der PEG-Ketten entstanden, wobei das mittlere Diolsegment und die zweite PEG-Kette erhalten blieben. Die zweite Verteilung wurde durch die komplementären Fragmente der PEG-Kette beschrieben. Diese Experimente konnten die Ergebnisse der PSD-Untersuchung bestätigen. Die Qualität der Spektren im Falle der CID-Experimente war deutlich besser.^[74]

Weitere Anwendungen von CID-Experimenten im Zeitrahmen von 2006-2009 sind von Schubert 2009 zusammengefasst und veröffentlicht worden.^[75] Neben den bereits besprochenen Beispielen sind Experimente an Polyamiden, Polyimiden, Polysulfonen und Polyoxazولين durchgeführt worden.

Aus dem Bereich der Copolymere gibt es nur wenige Publikationen. Die Analyse der Copolymere mittels MALDI-CID ist eine schwierige Aufgabe, weil unterschiedliche Copolymerzusammensetzungen gleiche Massen liefern können.^[76] Die Trennung der sich überlagernden Strukturen mit gleicher Masse ist mittels MALDI-MS nicht möglich. Ein erfolgreiches Analysenbeispiel wurde von Scrivens veröffentlicht. Hier gelang die Fragmentierung (ao-TOF, 800 eV, Xenon) des Blockcopolymers Polymethylmethacrylat-*b*-Polybutylmethacrylat (PMMA-*b*-PBMA) und die Fragmentzuordnung anhand des Vergleiches mit den Spektren der Homopolymere. Als weiteres Beispiel können die Untersuchungen an ButoxyPEG-*co*-PPO-Copolymeren angeführt werden.^[77] Durch die

chromatographische Trennung mittels Gradienten-HPLC wurden Fraktionen gesammelt und anschließend mittels MS/MS-Experimenten untersucht (CID-TOF², 6kV, Argon). Es gelang die Fragmentierung eines Mutterions im Massenbereich über 2000 Da. Die Fragmentspektren enthielten Fragmentserien mit den Massenabständen entsprechend den Massen der Monomereinheiten. Durch das Abzählen der Signale mit den EO- bzw. PO-Abständen konnte die Zusammensetzung des Mutterions genau bestimmt werden.

3 Ergebnisse

3.1 Polymere mit Heteroatomen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen an Polymeren vorgestellt, die Heteroatome wie Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Ausgehend vom reinen Homopolymer Polyethylenglykol (PEG) werden Methoden zur Strukturanalyse seiner Derivate wie fettalkoholterminierte Tenside und Urethane entwickelt. Die Schwerpunkte der Untersuchungen liegen auf der Erkennung von mono- und bisubstituierten Strukturen, der Bestimmung von Verzweigungen in den Alkylketten der Endgruppen und der Unterscheidung von statistischen und blockartigen Strukturen in Copolymeren.

3.1.1 Polyethylenglykol

Zur Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens von PEG wurden engverteilte Standards verwendet. Die Bedingungen für die MALDI-Untersuchungen wurden in Anlehnung an die DIN 55674 wie folgt gewählt.^[20]

Experimentelle Bedingungen:

Stoßgas: Argon

Druck CID: $1 \cdot 10^{-5}$ mbar

Matrix: Dithranol in Dioxan, 10 mg/ml, 15 µl

Salz: LiCl in Wasser, 10 mg/ml, 5 µl

Probe: in THF oder Wasser, 4 mg/ml, 15 µl

Das MALDI-Spektrum von PEG ist in Abb. 9 dargestellt. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die experimentell bestimmten Massen und Massendifferenzen im Text ohne Nachkommastellen aufgeführt.

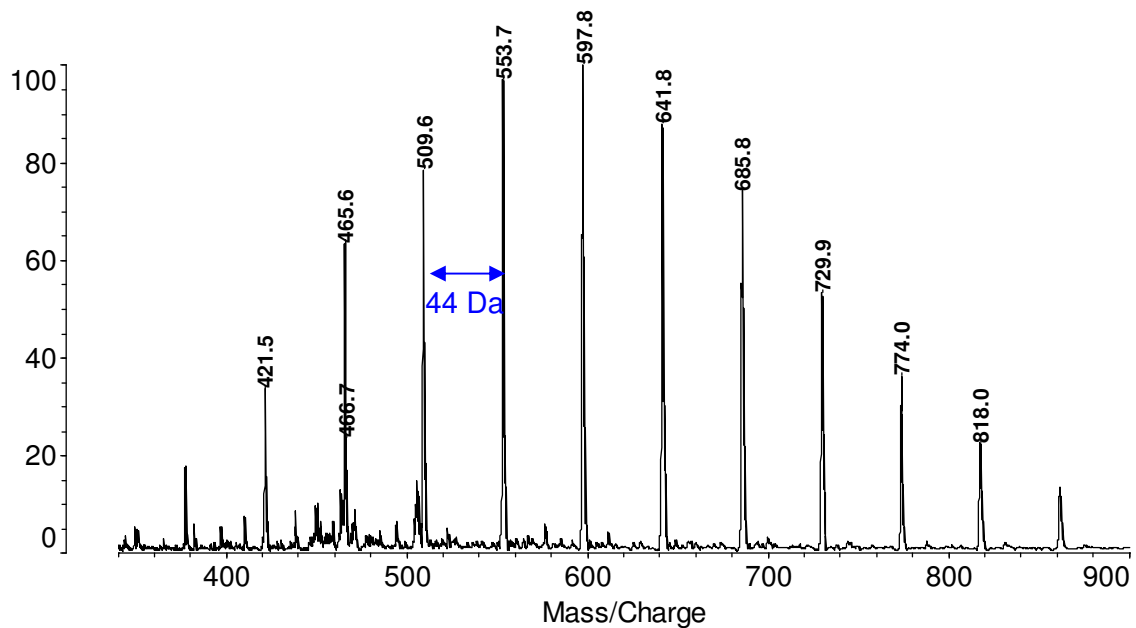


Abb. 9: MALDI-Spektrum eines PEG-Standards ($M_{av}=615$ Da).

Die Signale im Spektrum entsprechen den verschiedenen Oligomerionen mit ihren Ionenmassen im PEG-Standard und weisen Massenabstände von 44 Da auf. Die Masse eines Signals setzt sich aus den Massen der Wiederholungseinheiten (n), der Endgruppen und des Adduktes zusammen. Die Signalmasse wird experimentell bestimmt, der Signalabstand entspricht der Masse der Wiederholungseinheit, der Adduktbildner ist durch die Probenvorbereitung bekannt (Lithium, 7 Da). Die Masse der Endgruppen kann also berechnet werden. Ein Beispiel für das Signal bei 774 Da ist in folgender Rechnung dargestellt.

$$\text{Anzahl an Wiederholungseinheiten} = (774,0 - 7) : 44,05 = 17,4 \approx 17$$

$$\text{Masse der Endgruppen} = 774,0 - 7 - 17 \times 44,05 = 18,15$$

$$M_{av}(\text{EO}) = 44,05 \text{ Da}$$

$$M_{av}(\text{HOH}) = 18,01 \text{ Da}$$

Schema 4: Berechnungsschema zur Auswertung von MALDI-Spektren.

Das Signal bei 774 Da entspricht also einer PEG-Kette mit 17 Ethylenoxideinheiten und den Endgruppen -H und -OH.

Aus dem MALDI-Spektrum können einzelne Signale (Mutterionen) selektiert werden, die dann in der CID-Zelle des Massenspektrometers durch Stöße mit Gasmolekülen in Bruchstücke zerfallen. Die Bruchstücke bilden ein sogenanntes Fragmentspektrum. Typische Ausschnitte aus einem PEG-Fragmentspektrum sind in Abb. 10 dargestellt.

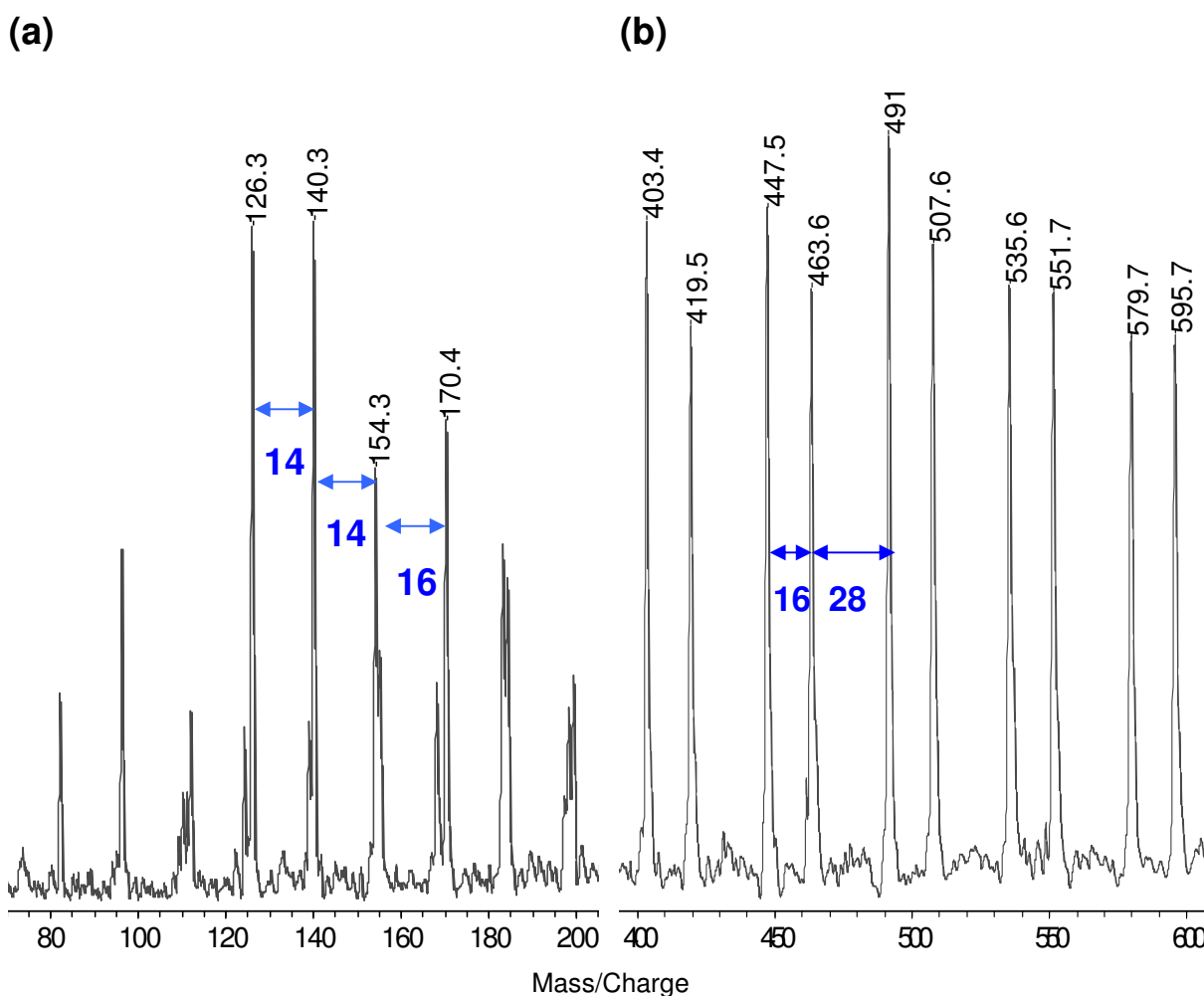
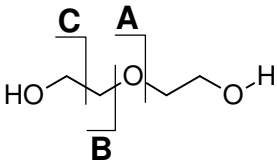


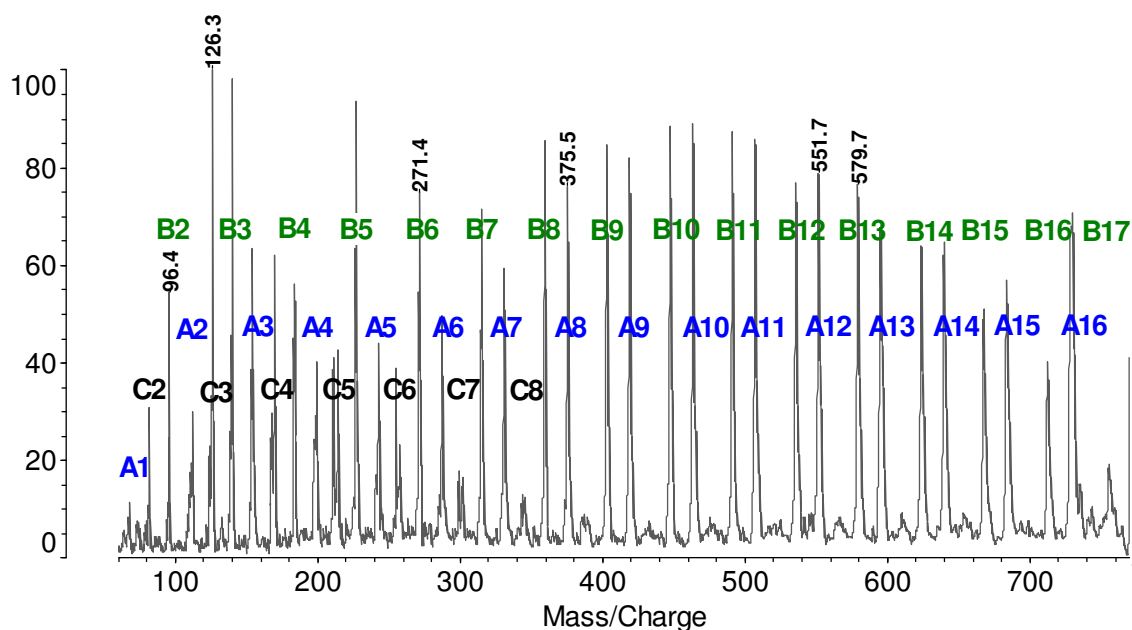
Abb. 10: Ausschnitte aus einem typischen PEG-Fragmentspektrum im niedermolekularen Bereich (a), im höhermolekularen Bereich (b).

Die Signalabstände in Abb. 10 (b) weisen eine alternierende Abfolge der Masseninkremente von 16 Da und 28 Da auf. Bezogen auf die Struktur des Polyethylenglykols entsprechen die beobachteten Abstände der Abfolge von Sauerstoff und einer Ethyleneinheit. Im niedermolekularen Bereich werden außerdem Signale mit einem Massenabstand von 14 Da beobachtet, die eine Wiederholungseinheit von 28 Da halbieren (Abb. 10 (a)). Im Bezug auf die Struktur bedeutet das, dass Kettenbrüche zwischen C-C-Bindungen stattfinden. Die beobachteten Fragmentensignale können in Serien zusammengefasst werden, deren Struktur in Tab. 3 am Beispiel eines PEG-Dimers dargestellt ist.

Tab. 3: Berechnete Fragmentserien von PEG.

Struktur	Massenberechnung
	<p>A-Serie = $\text{OH} + \text{EO}^n + \text{Addukt} =$ $17 + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>B-Serie = $\text{H} + \text{EO}^n + \text{Addukt} =$ $1 + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>C-Serie = $\text{HOCH}_2 + \text{EO}^n + \text{Addukt} =$ $31 + 44,05 \cdot n + 7$</p>

Durch einen Bruch entlang der Kette entstehen zwei Fragmente, die jeweils eine Endgruppe enthalten. Da das PEG symmetrisch ist, sind die Massen der gebildeten Fragmente identisch. Aus diesem Grund werden statt sechs möglichen Serien nur drei Fragmentserien beobachtet: zwei intensive Serien A und B sowie eine schwach ausgeprägte Serie C. Die Zuordnung der Serien ist in Abb. 11 dargestellt.

**Abb. 11:** PEG-Fragmentspektrum, Mutterion bei 774 Da.

Die in Abb. 11 dargestellten Signale sind kontinuierlich bis zur Masse des Mutterions zu beobachten. Es werden keine spezifischen Intensitätsverteilungsmuster beobachtet. Alle Signale können lückenlos unter der Annahme, dass nur ein Bruch entlang einer Kette während der Messzeit stattfindet, zugeordnet werden. Der Bruch erfolgt zufällig an irgendeiner Bindung entlang der Kette und führt zur Entstehung von zwei Bruchstücken, wobei nur eins der Bruchstücke die Ladung trägt. Die geladenen Teilchen bilden dann ein Fragmentspektrum. Aus diesem Fragmentspektrum können die EO-Einheiten anhand der A-

oder B-Serie abgezählt werden. In diesem Fall enthält das Mutterion bei 774 Da 17 EO-Einheiten. Die Endgruppe kann anhand des Signals B17 bestimmt werden: Die Massendifferenz zwischen B17 und dem Mutterion beträgt 17 Da und entspricht einer OH-Gruppe. Das Fragmentspektrum bestätigt also die Auswertung des MALDI-Spektrums in Schema 4.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der CID-Experimente zu testen, wurden Mutterionen in unterschiedlichen Massenbereichen fragmentiert. In Abb. 12 sind die Fragmentspektren der Mutterionen bei 774 Da und bei 1523 Da überlagert.

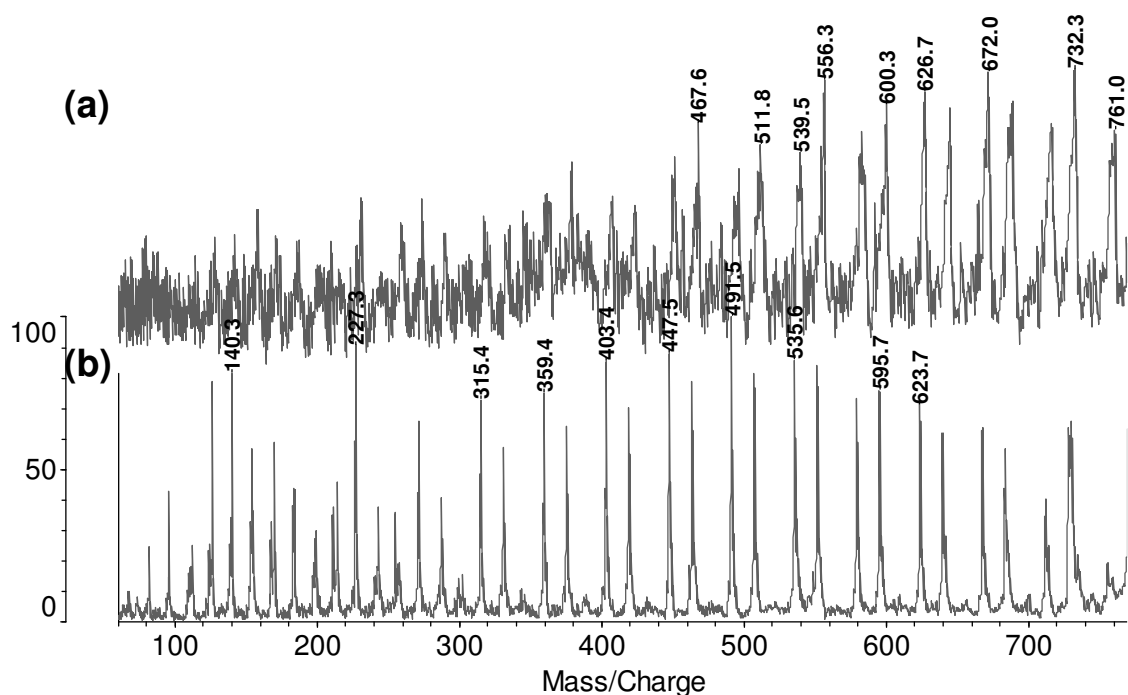


Abb. 12: Fragmentspektren der Mutterionen bei 774 Da (b) und 1523 Da (a), Massenbereich 60-770 Da.

Die Signalintensität der Fragmentsignale nimmt stark mit steigender Masse des Mutterions ab. Die Anwendbarkeit der CID-Experimente wird dadurch auf den Massenbereich unter 2000 Da begrenzt.

Eine weitere Variable, die die Intensität des Fragmentspektrums beeinflusst, ist die Größe des Kations. In Abb. 13 sind Fragmentspektren eines PEG-Oligomers ($M_{av}=1339,6$ Da) dargestellt, die unter Variation des Adduktbildners (Li (c), Na (b), K (a)) aufgenommen wurden.

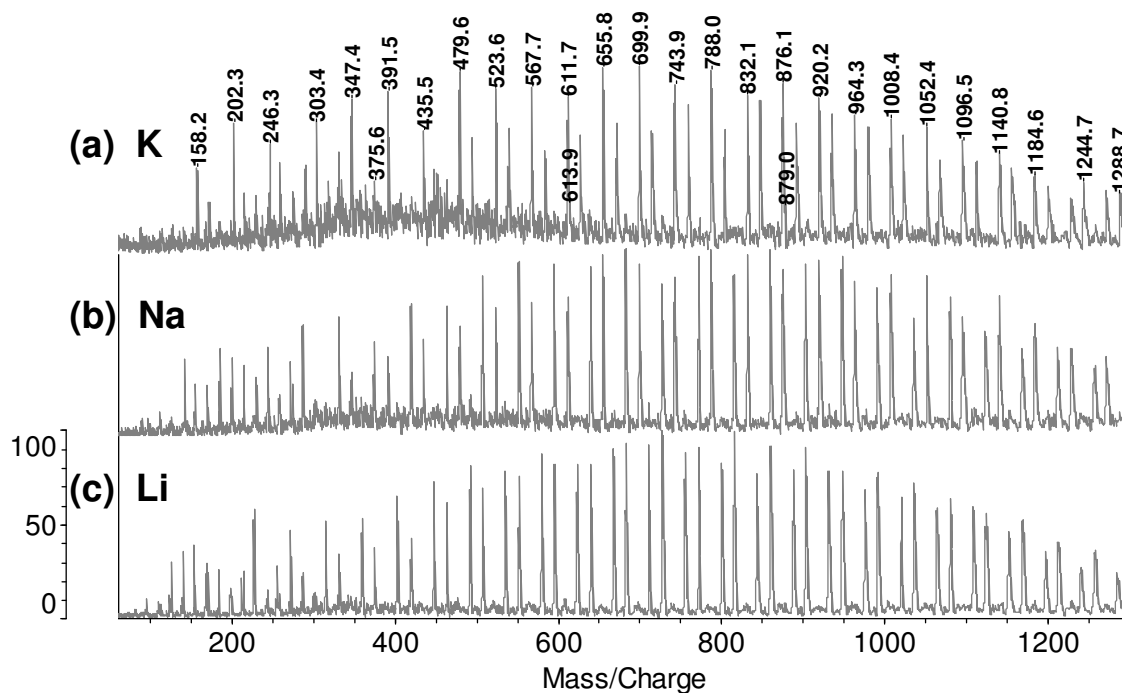


Abb. 13: Fragmentspektrum von PEG, Variation des Adduktes: K (a), Na (b), Li (c).

Das Signal/Rauschen-Verhältnis nimmt mit steigender Größe des Adduktes ab. Die intensivsten Fragmentspektren werden mit Li als Adduktbildner erhalten. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit Berechnungen und experimentellen Literaturdaten.^[63]

3.1.2 Kronenether

Die Fragmente von PEG konnten unter Annahme eines Einfachbruches entlang der Polymerkette erklärt werden. Es gibt aber eine zweite Möglichkeit zur Bildung von niedermolekularen Fragmenten. Sie können durch Mehrfachbrüche entlang der Kette begleitet von einer Wasserstoffumlagerung gebildet werden. Um die Möglichkeit der Mehrfachbrüche zu klären wurden Kronenether untersucht. Bei einem Einfachbruch würde aus einem Kronenether eine offenkettige Verbindung entstehen, die die gleiche Masse wie die zyklische Struktur hat. Durch einen Einfachbruch können also keine Fragmente gebildet werden. Nur Mehrfachbrüche führen zur Fragmentbildung. Die experimentellen Ergebnisse sind am Beispiel des Kronenethers [18]-Krone-6 in Abb. 14 dargestellt.

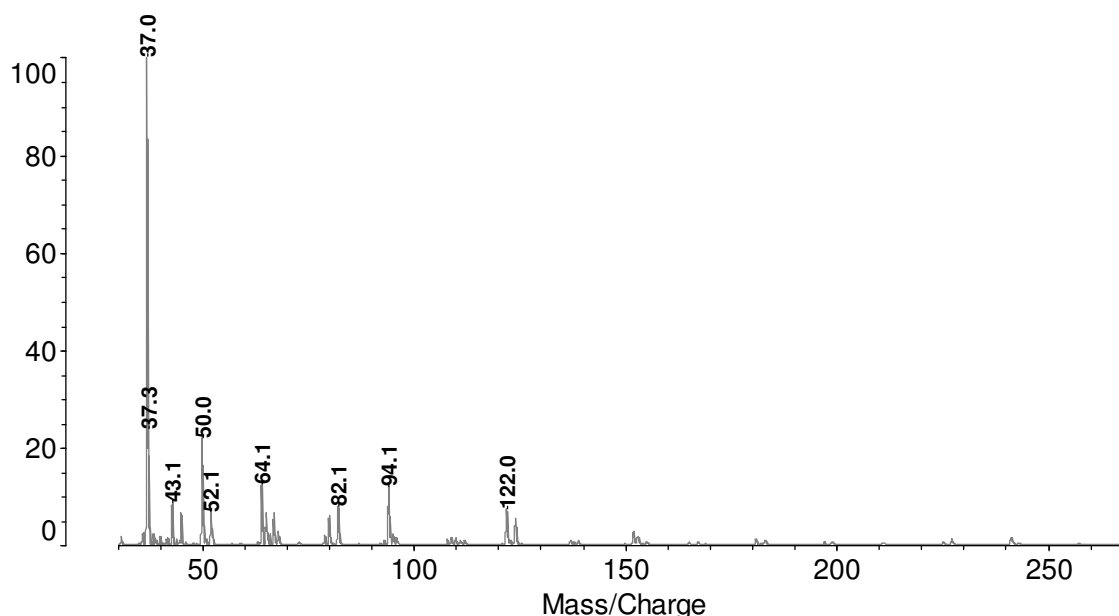


Abb. 14: Fragmentspektrum des Kronenethers [18]-Krone-6.

Durch das durchgeführte Fragmentierungsexperiment konnte ein Fragmentspektrum des Kronenethers erhalten werden. Das bedeutet, dass Mehrfachbrüche unter den gegebenen experimentellen Bedingungen möglich sind. Als Fragmentensignale werden Multipletts beobachtet, die zu Serien im Abstand von ca. 44 Da zusammengefasst werden können. Die Serien sind in Abb. 15 zugeordnet, die zugehörigen Strukturen sind in Tab. 4 zusammengefasst.

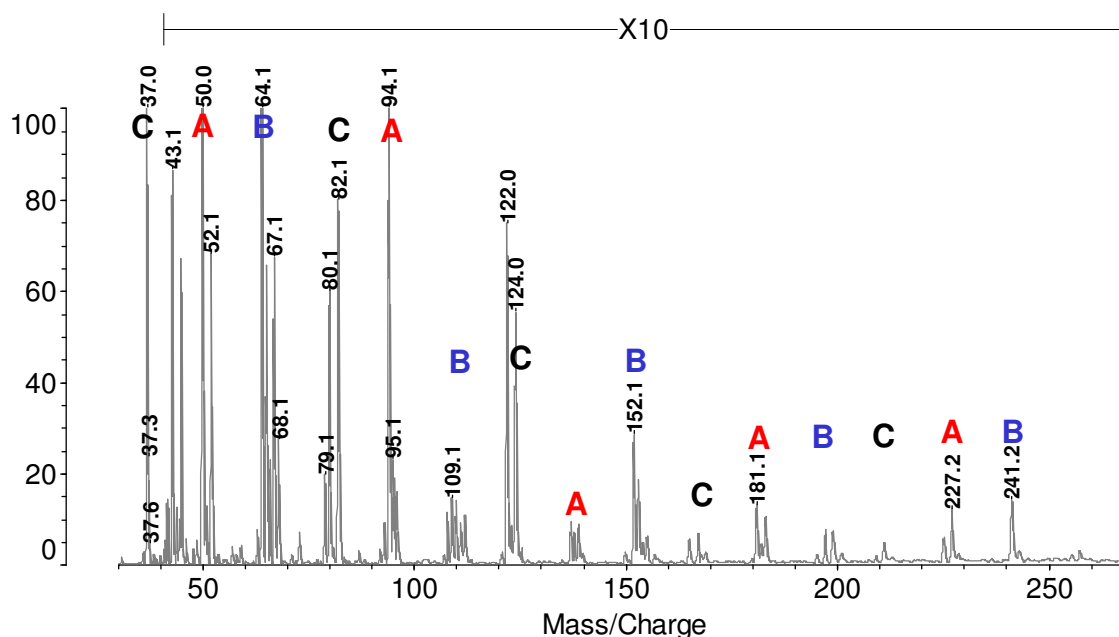


Abb. 15: Zuordnung der Fragmente des Kronenethers [18]-Krone-6.

Tab. 4: Strukturvorschläge zu Fragmentensignalen des Kronenethers [18]-Krone-6.

Strukturvorschlag	Massenberechnung
$\text{O} \cdot \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{CH}_2 \cdot \quad \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{CH}_2 \cdot$	A-Serie = $\text{EO}^*n + \text{Addukt} =$ $44,05 + 7$
$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{CH}_2 \cdot$	B-Serie = $\text{EO}^*n + \text{CH}_2 + \text{Addukt} =$ $44,05 + 14 + 7$
$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \cdot$	C-Serie = $\text{EO}^*n + \text{CH}_2\text{O} + \text{Addukt} =$ $44,05 + 30 + 7$

Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde in der Tabelle nur eine mittlere Struktur zu jeder Serie angegeben. Alle Multiplettsignale können ausgehend von der dargestellten Struktur durch die Anlagerung oder Verlust von Wasserstoffatomen erklärt werden.

Durch eine Überlagerung des Fragmentenspektrums des Kronenethers mit einem PEG-Fragmentenspektrum können qualitative Unterschiede festgestellt werden (Abb. 16).

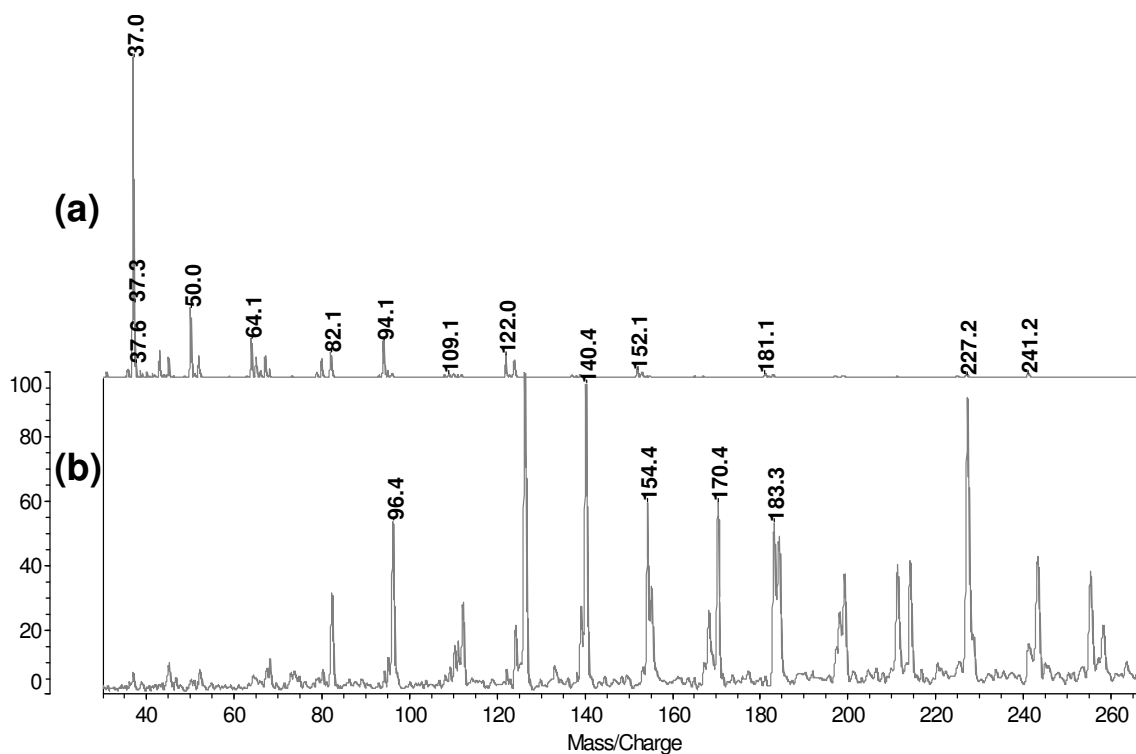


Abb. 16: Überlagerung der Fragmentspektren von PEG (b) und Kronenether [18]-Krone-6 (a).

Das Muster der Intensitätsverteilung ist in beiden Spektren unterschiedlich. Im Fragmentspektrum von PEG weisen die Signale eine vergleichbare Intensität auf. Der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung im Fragmentspektrum des Kronenethers liegt dagegen am Fragmentation bei 37 Da. Die Intensität weiterer Signale nimmt mit steigender Masse stark ab. Außerdem sind die Signale des Kronenethers im Vergleich zu den Fragmentmassen von PEG zu niedrigeren Massen verschoben. Die CID-Fragmentierungsexperimente ermöglichen also eine qualitative Differenzierung zwischen den zyklischen und linearen Strukturen.

3.1.3 Fettalkoholethoxylate

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von amphiphilen Polymeren auf der Basis von PEG untersucht. Es handelt sich sowohl um kommerziell erhältliche Proben als auch um Modellverbindungen, die zu Untersuchungszwecken hergestellt worden sind. Die Materialien wurden ausgehend von einem Fettalkohol durch die Umsetzung mit EO synthetisiert.

Die eingesetzten Fettalkohole variieren in der Kettenlänge (von Nonanol bis Octadecanol) und in der Struktur (primär, sekundär, tertiär, verzweigt, linear). Die mittleren Molmassen der Proben liegen unter 2000 Da. Die genaue Beschreibung aller untersuchten Proben befindet sich im experimentellen Teil. Zur Einführung dieser Substanzklasse werden in diesem Abschnitt Proben vorgestellt, die mit den Fettalkoholen Decanol und Tridecanol terminiert sind. Die Überlagerung der MALDI-Spektren dieser Proben ist in Abb. 17 dargestellt.

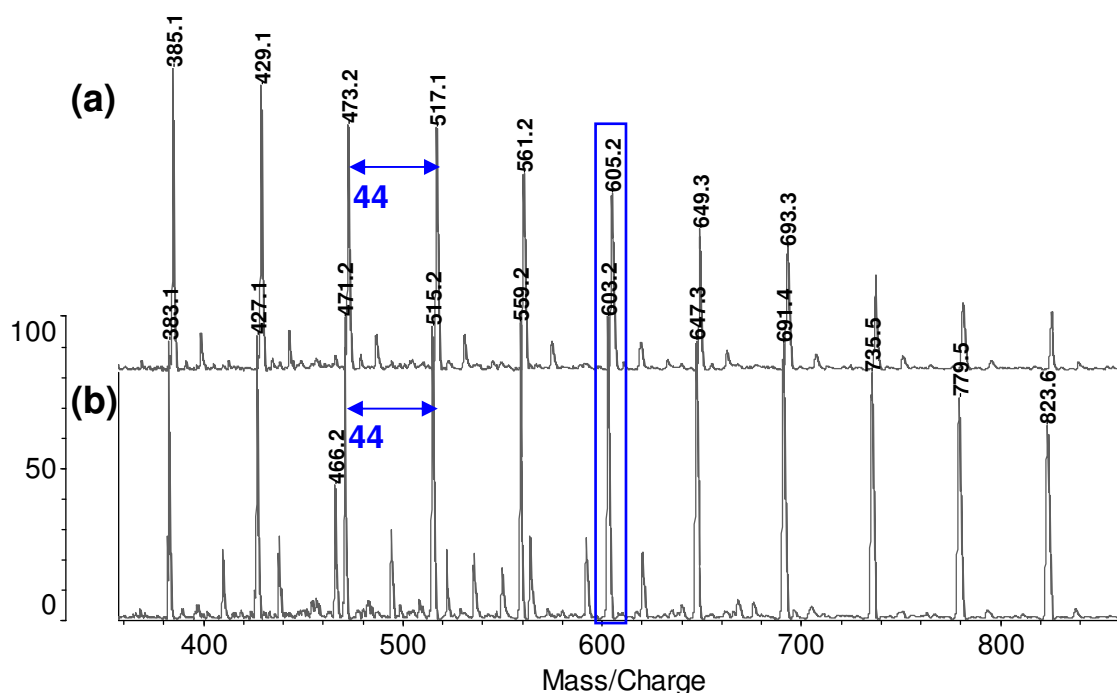


Abb. 17: MALDI-Spektren von Decanoxy-PEG (a) und Tridecanoxy-PEG (b).

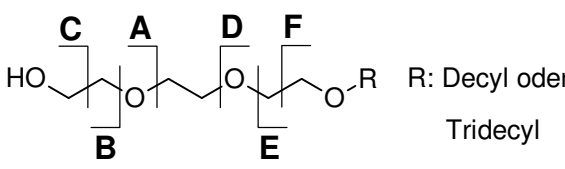
Die Signale in den MALDI-Spektren der Proben (Abb. 17) weisen den EO-typischen Massenabstand von 44 Da auf. In beiden MALDI-Spektren sind neben einer intensiven Verteilung auch Nebenverteilungen von geringer Intensität zu beobachten. In diesem Abschnitt werden nur die Hauptverteilungen diskutiert.

Die Massen der Signale der Hauptverteilungen unterscheiden sich um 2 Da. Als Beispiele werden die Signale bei 605 Da und bei 603 Da (in Abb. 17 markiert) erläutert. Ohne

Zusatzinformationen können für diese Mutterionen 13 EO-Einheiten und die Restmassen von 23 Da und 25 Da, die den Mutterionen bei 603 Da und 605 Da entsprechen, ermittelt werden. Auf diese Weise können die Massen der Endgruppen nicht sinnvoll und eindeutig bestimmt werden. Da in diesem Fall die Endgruppen bekannt sind (Decanol und Tridecanol) kann unter dieser Voraussetzung die Anzahl der EO-Einheiten berechnet werden. Das Mutterion bei 603 Da enthält Tridecanol als Endgruppe und neun EO-Einheiten. Für das Mutterion bei 605 Da (Decanol als Endgruppe) beträgt die Anzahl der EO-Einheiten zehn. Um die berechneten Strukturen zu bestätigen, werden Fragmentierungsexperimente durchgeführt.

Die vorangegangenen Untersuchungen von PEG zeigten, dass aufgrund der Molekülsymmetrie nur drei Fragmentserien beobachtet werden. Die vorliegenden Proben haben unterschiedliche Endgruppen, sie sind asymmetrisch. Deshalb können sechs Serien gebildet werden: Drei Serien entsprechen den OH-terminierten Serien von PEG (A, B, C), und drei weitere Serien sind fettalkoholterminiert. Sie werden als Serien D, E und F bezeichnet (Tab. 5).

Tab. 5: Berechnung der Fragmentserien von Alkoxy-PEG.

Strukturvorschläge	Massenberechnung
 <p>R: Decyl oder Tridecyl</p>	<p>D-Serie = $RO + EO \cdot n + \text{Addukt} = 16 + R + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>E-Serie = $R + EO \cdot n + \text{Addukt} = R + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>F-Serie = $ROCH_2 + EO \cdot n + \text{Addukt} = 16 + R + 14 + 44,05 \cdot n + 7$</p>

Durch den Bruch einer Bindung können zwei Fragmente mit unterschiedlichen Massen entstehen. Die Serien A, B, C sind komplementär zu E, D, F. Die Massenverschiebung zwischen den Signalen der Serie A und der Serie D entspricht der Massendifferenz der Endgruppen: 140 Da für decanolterminierte Fragmente und 182 Da für tridecanolterminierte Fragmente. Die Serien E und F können analog aus den Serien B und C berechnet werden. Die siebte Fragmentserie kann durch den Zerfall der Fettalkoholreste gebildet werden. Sie wird als G-Serie bezeichnet und ist in Abb. 18 am Beispiel von Decanoxy-PEG dargestellt.

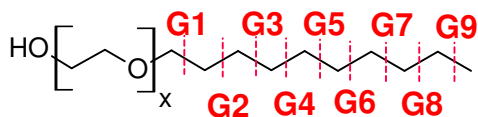


Abb. 18: Fragmentserie G, Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die Ergebnisse der CID-Experimente sind in Abb. 19 dargestellt.

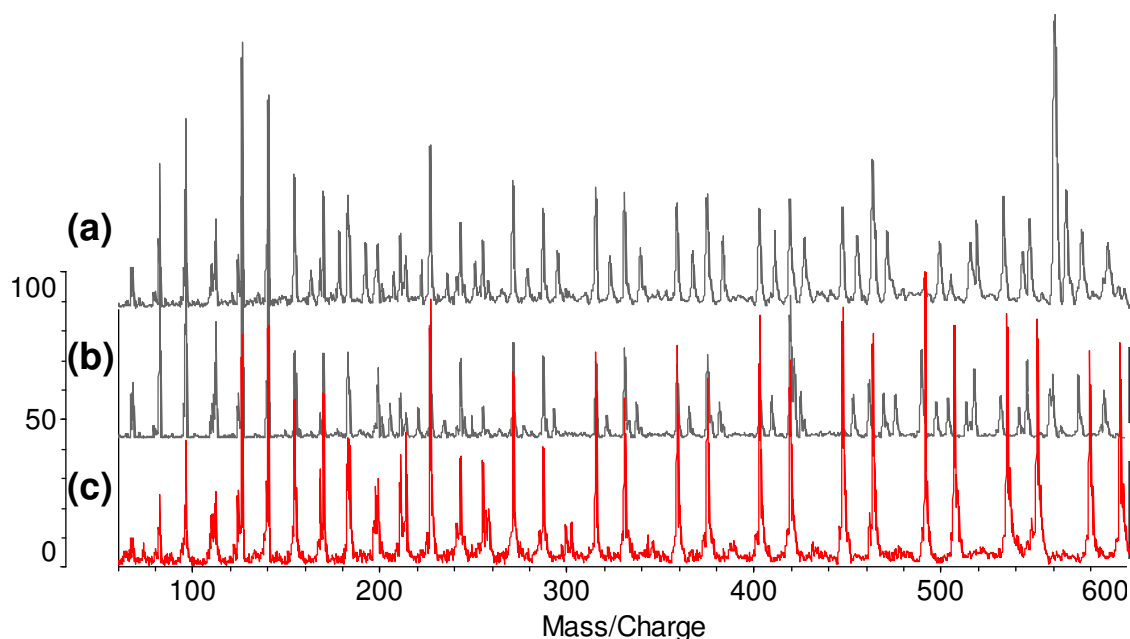


Abb. 19: Fragmentspektren von Decanoy-PEG, Mutterion bei 605 Da (a); Tridecanoy-PEG, Mutterion bei 603 Da (b); PEG, Mutterion bei 774 Da (c).

In den Fragmentspektren der Mutterionen bei 603 und 605 Da (Abb. 19 (b), (a)) können Signale kontinuierlich bis zu den Mutterionen beobachtet werden. Es werden keine besonderen Intensitätsverteilungsmuster beobachtet. Verglichen mit dem PEG-Fragmentspektrum (Abb. 19 (c)), enthalten die Fragmentspektren der vorliegenden Proben mehr Signale. Im Massenbereich über 500 Da gibt es keine Übereinstimmungen der Fragmentensignale der Tenside mit den Fragmentensignalen von PEG. Durch den Vergleich der Fragmentspektren der Mutterionen bei 603 Da und 605 Da mit dem Fragmentspektrum von PEG können die Serien A, B und C zugeordnet werden. In Abb. 20 ist die Zuordnung dieser Serien im Massenbereich unter 500 Da dargestellt.

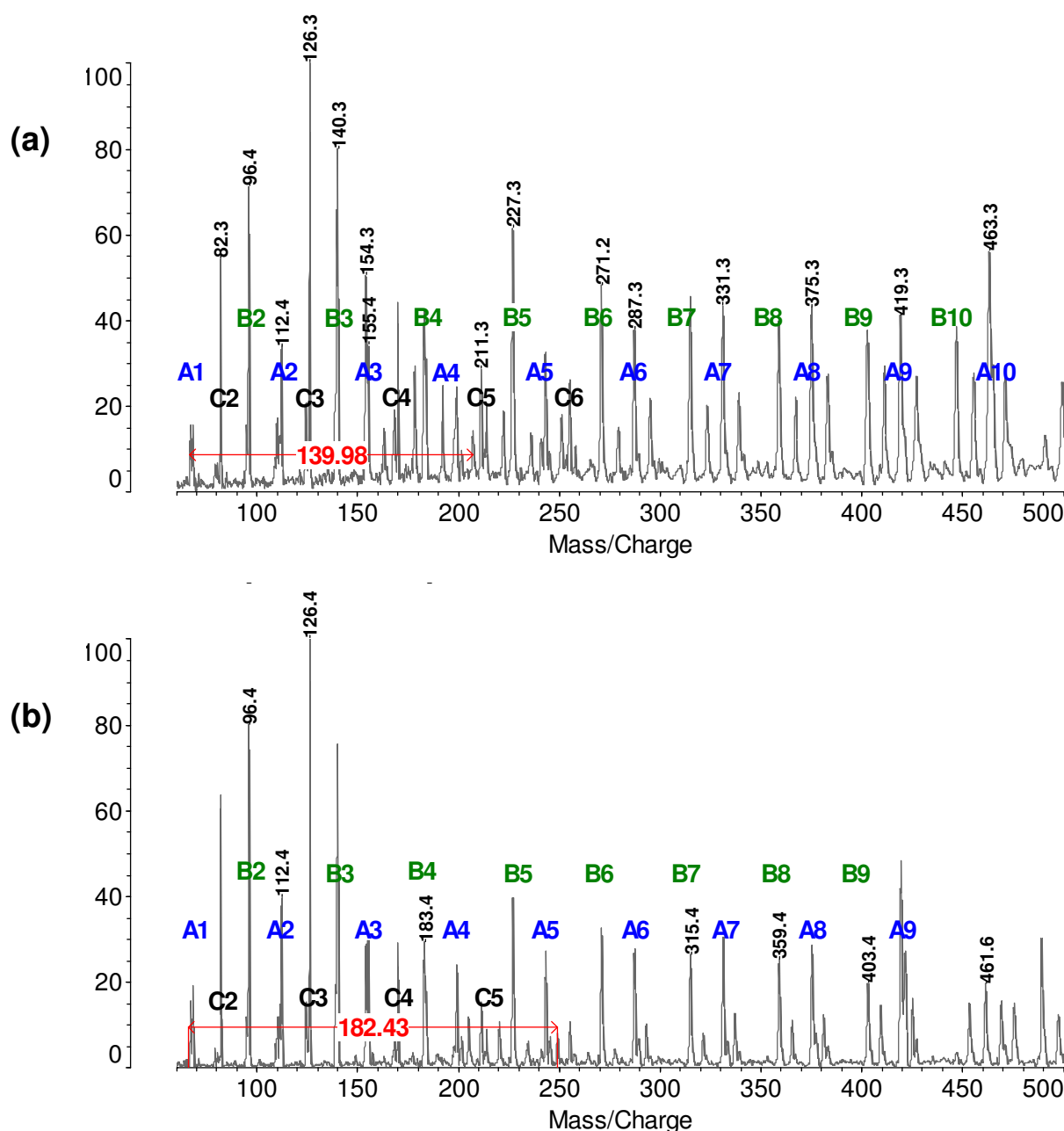


Abb. 20: Zuordnung der Fragmentserien A, B, C für die Mutterionen bei 605 Da (a) (Decanoxy-PEG) und 603 Da (b) (Tridecanoxy-PEG), Massenbereich 60-500 Da.

Durch den Vergleich mit der PEG-Serie (OH-terminiert) werden in Abb. 20 für das Mutterion bei 605 Da zehn Signale den Serien A bzw. B zugeordnet. Im Fragmentspektrum des Mutterions bei 603 Da werden neun Signale der Serien A bzw. B bestimmt. Das bedeutet, dass das Mutterion bei 605 Da zehn zusammenhängende EO-Einheiten mit einer OH-Endgruppe enthält. Das Mutterion bei 603 Da enthält neun EO-Einheiten mit einer OH-Endgruppe. Das Fragmentspektrum bestätigt die erwartete Anzahl der EO-Einheiten für jedes Mutterion.

Die Serien D, E und F können anhand der Massenverschiebung, die der Differenz der Endgruppen entspricht, identifiziert werden. Ausgehend vom Signal A1 kann so das Signal D1 zugeordnet werden. Die Massendifferenz ist für beide Mutterionen in Abb. 20 ausgehend vom Signal A1 eingezeichnet. Die vollständige Zuordnung der Serien D, E und F ist in Abb. 21 dargestellt.

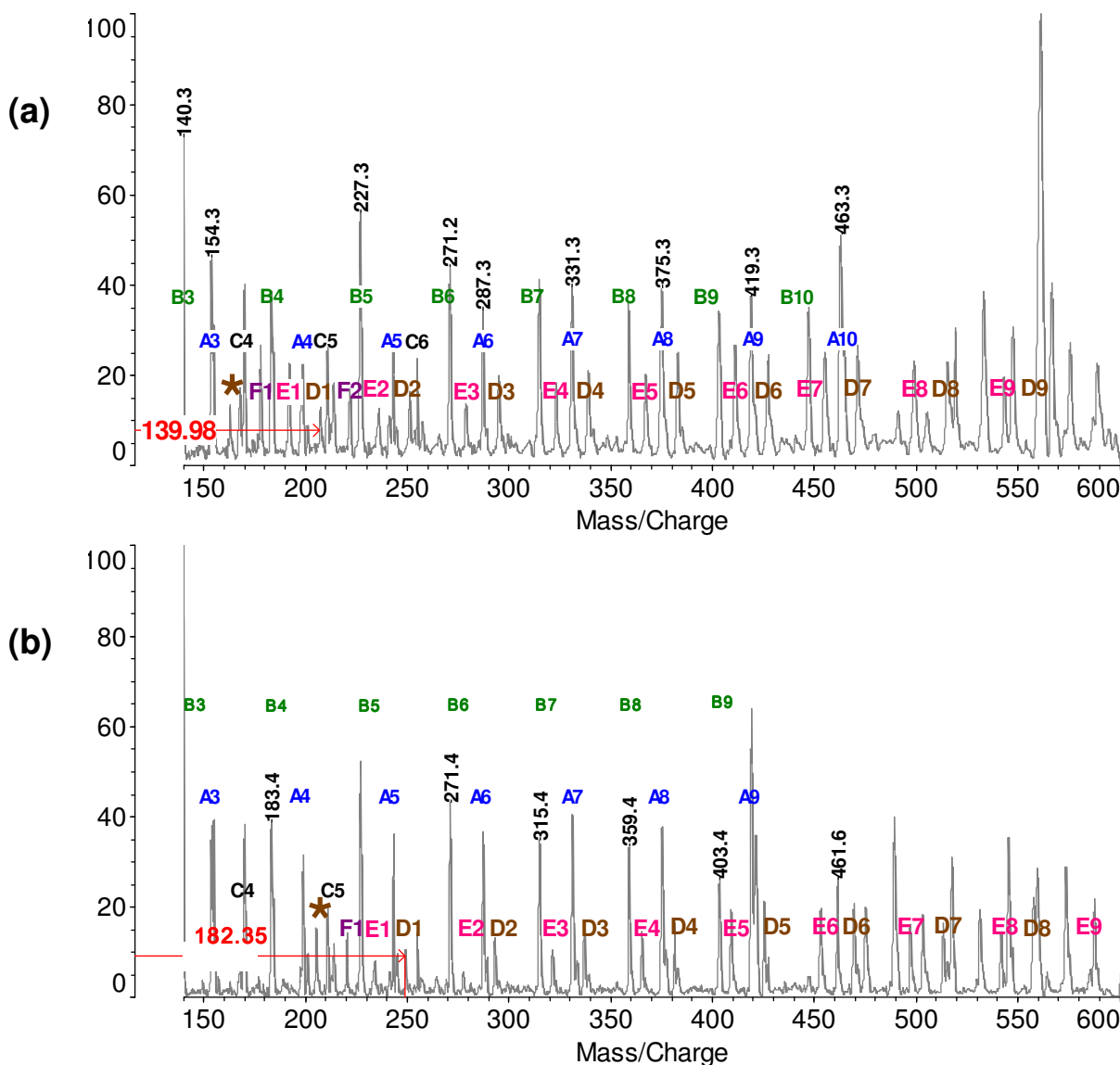


Abb. 21: Zuordnung der Fragmentserien D,E,F für die Mutterionen bei 605 Da (a) (Decanoxy-PEG) und 603 Da (b) (Tridecanoxy-PEG), Massenbereich 140-600 Da.

Da die Serien E und F sich komplementär zu den Serien A und B verhalten, liefern sie die gleiche Information über die Anzahl der EO-Monomere. Die mit Sternchen * markierten Signale entsprechen dem Li-Addukt des jeweiligen Alkoholatrests. Die F-Serie ist wie die C-Serie schwach ausgeprägt.

Im Massenbereich über 400 Da werden Signale beobachtet, die keinen der Serien A bis F zugeordnet werden konnten. Dieser Massenbereich ist in Abb. 22 dargestellt.

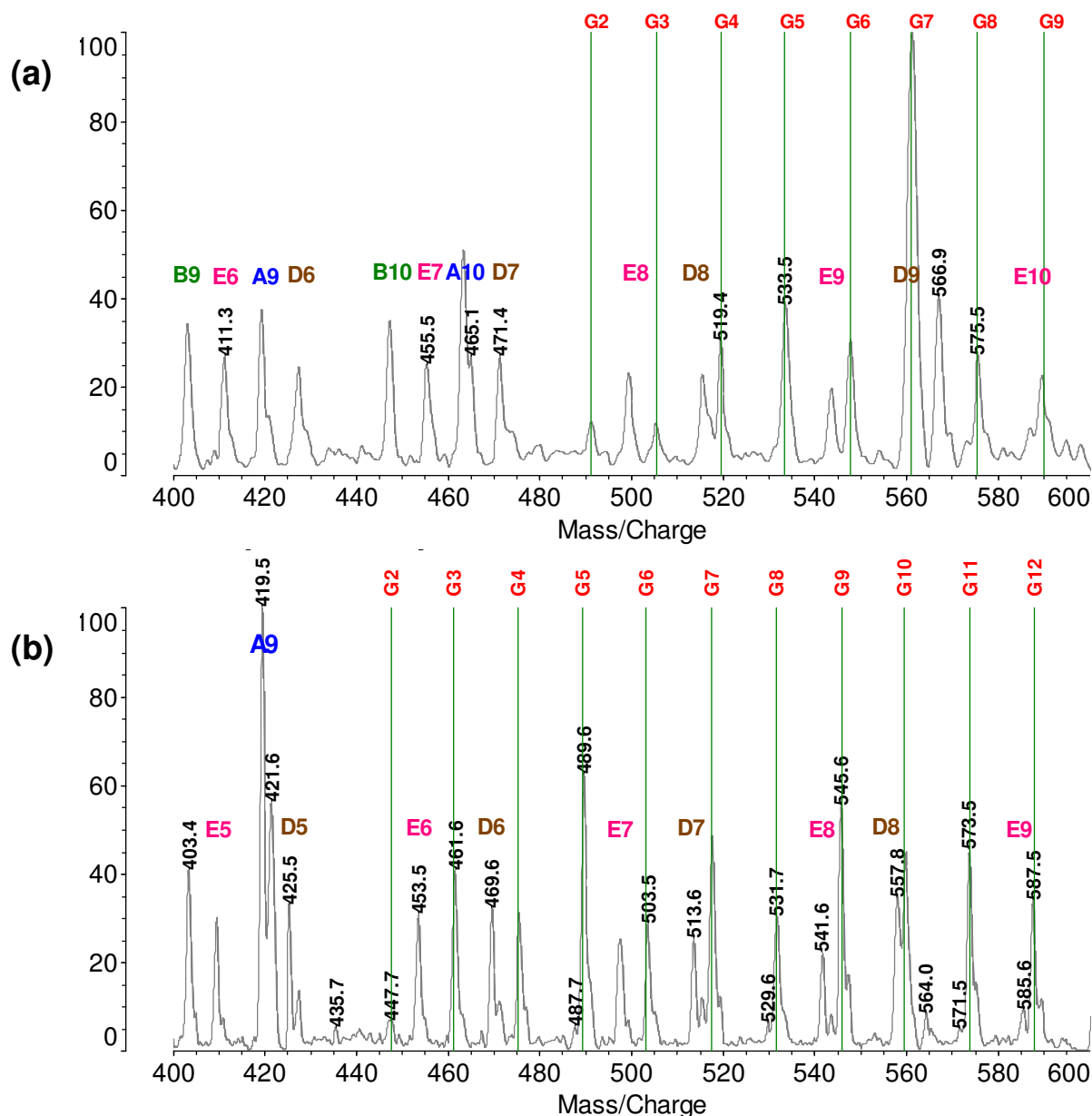


Abb. 22: Fragmentserie G für die Mutterionen bei 605 Da (a) (Decanoxy-PEG) und 603 Da (b) (Tridecanoxy-PEG), Massenbereich 400-600 Da.

Die Abstände zwischen den noch nicht zugeordneten Signalen betragen 14 Da. Deshalb werden sie der G-Serie zugeordnet (Abb. 22). Diese beschreibt den Zerfall der Alkylkette unter Erhalt der PEG-Kette (Abb. 18). Wenn die Alkylkette vollständig abgespalten worden ist, bleibt der PEG-Block zurück. Deshalb fällt das Signal G0 mit dem Signal der A-Serie zusammen, welches der maximalen Anzahl an EO-Einheiten entspricht. Das Signal G0/A_{max} ist ein intensives Dublett. Seine charakteristische Form kann leicht identifiziert werden. Dieses Signal wird deshalb als Anhaltspunkt bei der Auswertung der Fragmentspektren der Fettalkoholethoxylate genutzt.

Das Signal G1 wird nicht beobachtet. Dieses Signal wurde in keiner der untersuchten Tensidproben beobachtet. Es entspricht strukturell einem PEG-Fragment mit CO als Endgruppe. In der klassischen Massenspektrometrie ist CO eine labile Abgangsgruppe.^[38] Vermutlich ist die Abspaltung von CO als Gas auch in MALDI-CID-Experimenten begünstigt.

Die Anzahl der Kohlenstoffe in der Alkylkette kann anhand dieser Serie bestimmt werden. Für das Mutterion bei 605 Da beträgt die Anzahl der Kohlenstoffe im Alkylrest zehn, für das Mutterion bei 603 Da beträgt die Anzahl der Kohlenstoffe 13.

Die Fragmentspektren bestätigen die erwarteten Strukturen: Sowohl die Endgruppen als auch die Anzahl der Monomereinheiten können eindeutig bestimmt werden.

Die Fragmentierungsexperimente können nicht nur zur Bestätigung der angenommenen Struktur, sondern auch zur Strukturaufklärung unbekannter Proben eingesetzt werden. Dabei kann folgende Vorgehensweise bei der Auswertung der Fragmentspektren angewendet werden.

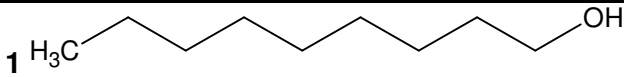
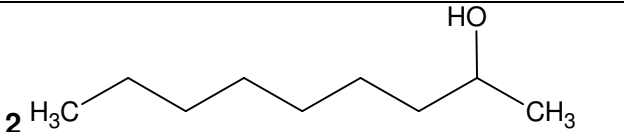
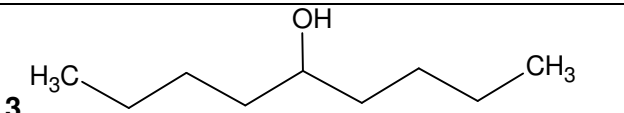
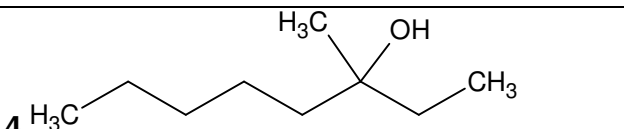
- o Das Signal $G0/A_{\max}$ beschreibt die Abspaltung der Alkylkette. Dieses intensive Signal hat eine charakteristische Form eines Dubletts.
- o Ausgehend von $G0/A_{\max}$ kann die Anzahl der Kohlenstoffe in der Alkylkette bestimmt werden, indem Signale im Abstand von 14 Da bis zum Mutterion gezählt werden.
- o Für die Bestimmung der EO-Einheiten werden Signale in Abstand von 44 Da ausgehend von $G0/A_{\max}$ in Richtung der niedrigeren Massen gezählt.

3.1.4 Bestimmung des Verzweigungsgrades der Endgruppe

In den vorgestellten Untersuchungen wurde festgestellt, dass in einem Fragmentierungsexperiment mittels MALDI-CID die Bindungsbrüche sowohl innerhalb des PEG-Blockes als auch in der Kohlenstoffkette der Endgruppe stattfinden können. Die gebildeten Fragmente wurden in Serien zusammengefasst, die eindeutige Aussagen über die Kettenlängen des PEG- und Alkylsegmentes erlauben. Der Schwerpunkt der Untersuchungen in diesem Abschnitt liegt auf der Aufklärung der Struktur der endständigen Fettalkohole anhand der Serien E, D und G, wobei als Alkohole primäre, sekundäre und tertiäre Verbindungen eingesetzt wurden.

Um den Einfluss des Verzweigungsgrades der Fettalkohole auf das Fragmentierungsverhalten zu untersuchen, wurden ausgewählte primäre, sekundäre und tertiäre Isomere des Nonanols (Strukturen **1-4**) mit Ethylenoxid (EO) umgesetzt (Tab. 6).

Tab. 6: Mit EO umgesetzten Nonanole.

Name	Struktur	Spektrencode
1-Nonanol	1 	rot
2-Nonanol	2 	blau
5-Nonanol	3 	grün
3-Methyl-3-octanol	4 	schwarz

Die MALDI-Untersuchungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Experimentelle Bedingungen:

Stoßgas: Argon

Druck CID: $1 \cdot 10^{-5}$ mbar

Matrix: Dithranol in Dioxan, 10 mg/ml, 15 μ l

Salz: LiCl in Wasser, 10 mg/ml, 5 μ l

Probe: in THF, 4 mg/ml, 15 μ l

Die aufgenommenen MALDI-Spektren sind in Abb. 23 dargestellt.

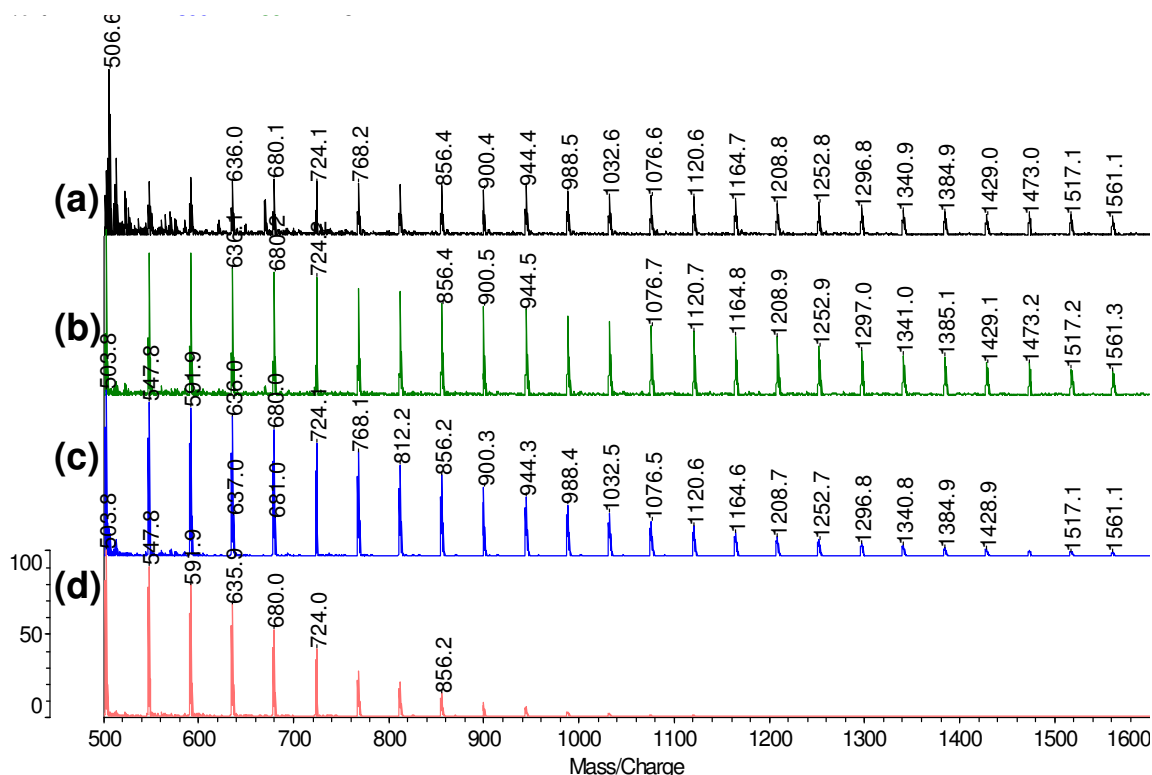
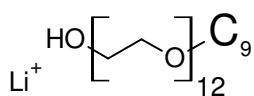


Abb. 23: MALDI-Spektren der untersuchten PEG-Nonanole: 1-Nonanoxy-PEG (d), 2-Nonanoxy-PEG (c), 5-Nonanoxy-PEG (b), 3-Methyl-3-Octanoxy-PEG (a).

In Abb. 23 sind die MALDI-Spektren der untersuchten Tenside im Massenbereich von 500 Da bis 1600 Da dargestellt. Die Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens erfolgte bei allen Tensiden am Mutterion bei 680 Da. Dieses Ion enthält 12 EO-Monomereinheiten und den Nonanolrest (Abb. 24).



$$M_n=679$$

$$M_{av}=679,8257$$

$$M_{mi}=679,4814$$

Abb. 24: Struktur des fragmentierten Mutterions bei 680 Da.

Die gesamten Fragmentspektren sind in Abb. 25 dargestellt.

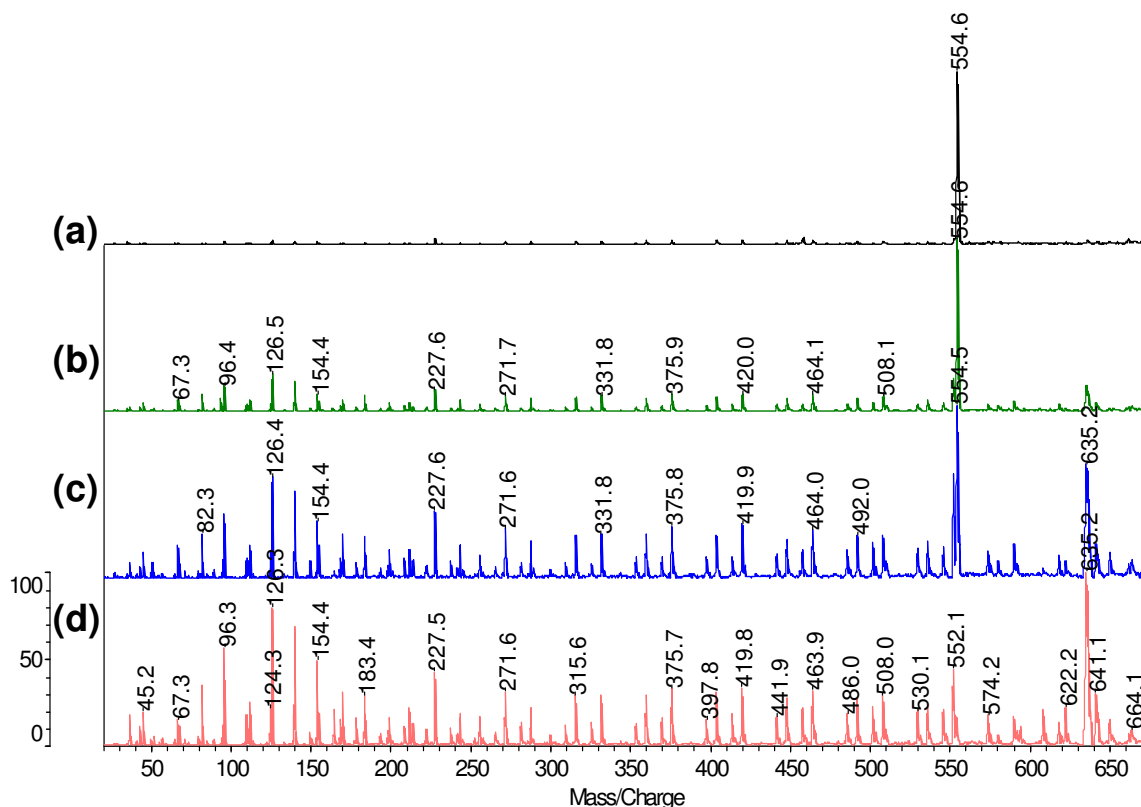


Abb. 25: Fragmentspektren von 1-Nonanoxo-PEG (d), 2-Nonanoxo-PEG (c), 5-Nonanoxo-PEG (b), 3-Methyl-3-Octanoxo-PEG (a) im Massenbereich von 20 Da bis 670 Da.

Die in Abb. 25 zusammengestellten Fragmentspektren weisen eine Auffälligkeit auf. Mit steigendem Verzweigungsgrad des endständigen Nonanols steigt die Intensität des Signals bei 554 Da. Es entsteht nach der Abspaltung des Kohlenstoffrestes der Fettalkohole und entspricht den Fragmenten G0 bzw. A12. Im Falle der tertiären 3-Methyl-3-octanoxo-Endgruppe (Abb. 25 (a)) handelt es sich hierbei um das dominierende Signal. Im Massenbereich über 554 Da werden in diesem Spektrum keine weiteren Signale beobachtet, die PEG-charakteristischen Serien A und B (im Massenbereich unterhalb von 554 Da) sind von geringer Intensität.

Um den Einfluss der unterschiedlich verzweigten endständigen Alkohole auf das Fragmentspektrum der Tenside zu verdeutlichen, werden zunächst die Serien D und E betrachtet. Die Serien D und E entstehen durch die Brüche der PEG-Kette unter Erhalt der Nonanoxo-Endgruppe. Diese Serien sind für Tenside mit der primären 1-Nonanoxo-Endgruppe, sekundären 5-Nonanoxo-Endgruppe und tertiären 3-Methyl-3-octanoxo-Endgruppe in Abb. 26 und 27 markiert.

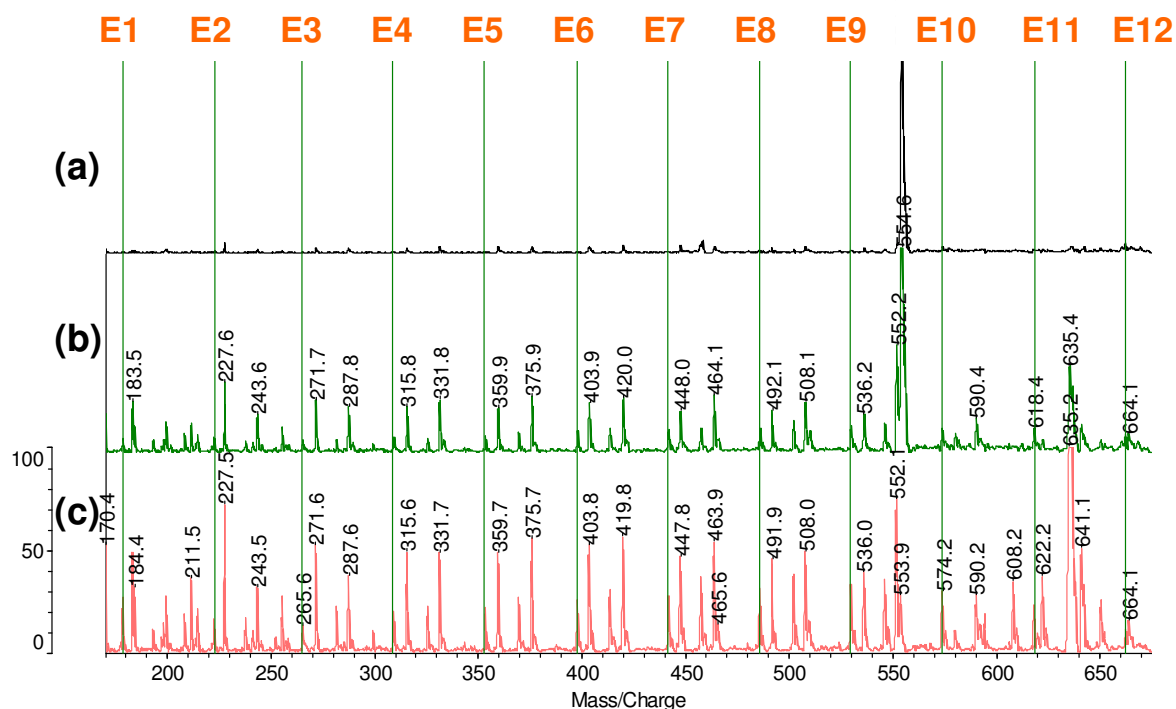


Abb. 26: E-Serie der fragmentierten Proben 1-Nonanoxy-PEG (c), 5-Nonanoxy-PEG (b), 3-Methyl-3-Octanoxy-PEG (a) im Massenbereich von 170 Da bis 670 Da.

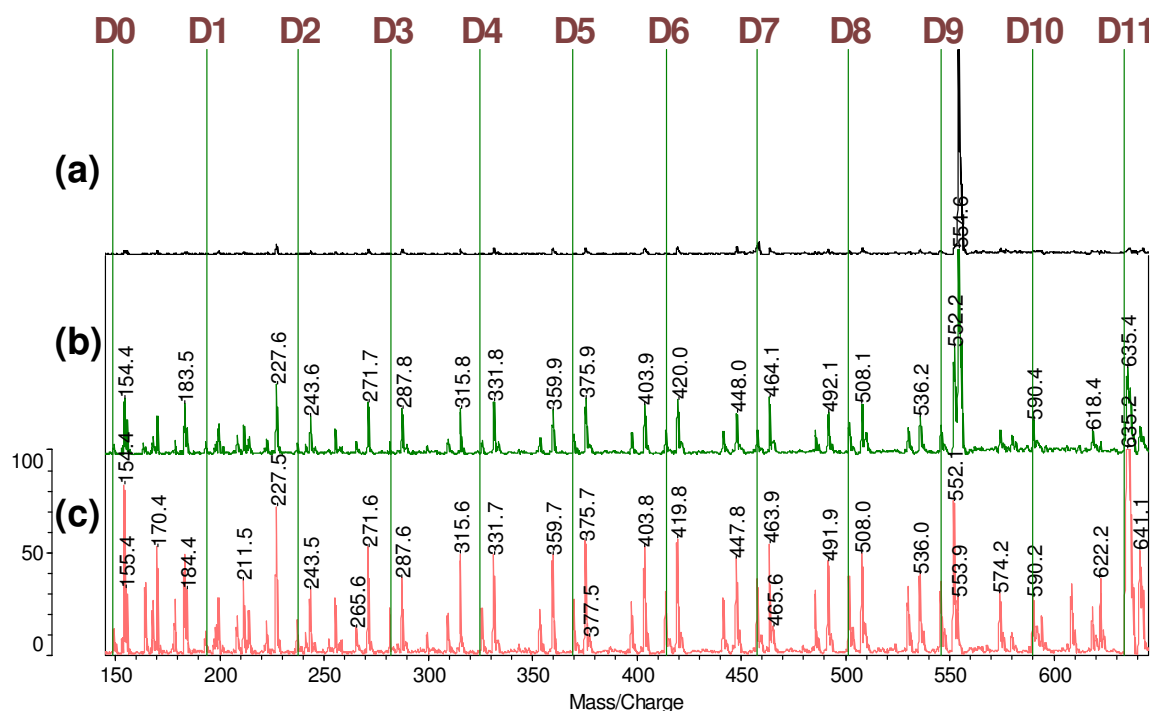



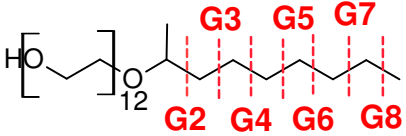
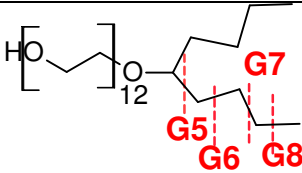
Abb. 27: D-Serie der fragmentierten Proben 1-Nonanoxy-PEG (c), 5-Nonanoxy-PEG (b), 3-Methyl-3-Octanoxy-PEG (a) im Massenbereich von 145 Da bis 645 Da.

Die Intensität der Serien D und E nimmt mit steigendem Verzweigungsgrad des endständigen Alkohols ab. Im Falle der primären 1-Nonanoxy-Endgruppe sind diese Serien deutlich ausgeprägt, beim tertiären 3-Methyl-3-octanoxy-Rest werden diese Serien dagegen nicht beobachtet. Als Erklärung für dieses Verhalten kann die Radikalstabilität der Alkylreste der

Fettalkohole betrachtet werden. Unter der Annahme einer radikalischen Bindungsspaltung steigt die Stabilität der generierten Abgangsgruppe (Alkylrest) mit steigendem Verzweigungsgrad an (prim. < sek. < tert.).^[78] Die Dissoziation der Bindung wird in der gleichen Reihenfolge begünstigt. Die tertiären Kohlenstoffe können demnach als eine Sollbruchstelle angesehen werden. Das bedeutet, dass die Qualität der Endgruppe als Abgangsgruppe im Wesentlichen das Fragmentmuster beeinflusst. Durch eine gute Abgangsgruppe wird das Spektrum vereinfacht. Die Serien, die diese Gruppe enthalten, werden nicht beobachtet. Die Masse der Abgangsgruppe kann nur durch die Massendifferenz zwischen dem Mutterion und, in diesem Fall, dem intensivsten Fragmentensignal ermittelt werden.

Um nähere Aussagen über die Struktur der Endgruppe treffen zu können, wird die G-Serie betrachtet. Die G-Serie entsteht durch die Brüche innerhalb der Kohlenstoffkette der Fettalkohole. Die möglichen Bruchstellen der Endgruppen **1-3** unter der Annahme des Einfachbruches innerhalb der Kette sind in Tab. 7 zusammengestellt (Fragment G1 ist in keiner der Voruntersuchungen beobachtet worden, daher hier auch nicht zu erwarten).

Tab. 7: Fragmente der G-Serie.

Struktur	Zu erwartende Fragmente	Nicht zu erwartende Fragmente
	(G1), G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8	
	G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8	G1
	G5, G6, G7, G8	G1, G2, G3, G4

In ist die G-Serie für alle fragmentierten Proben dargestellt.

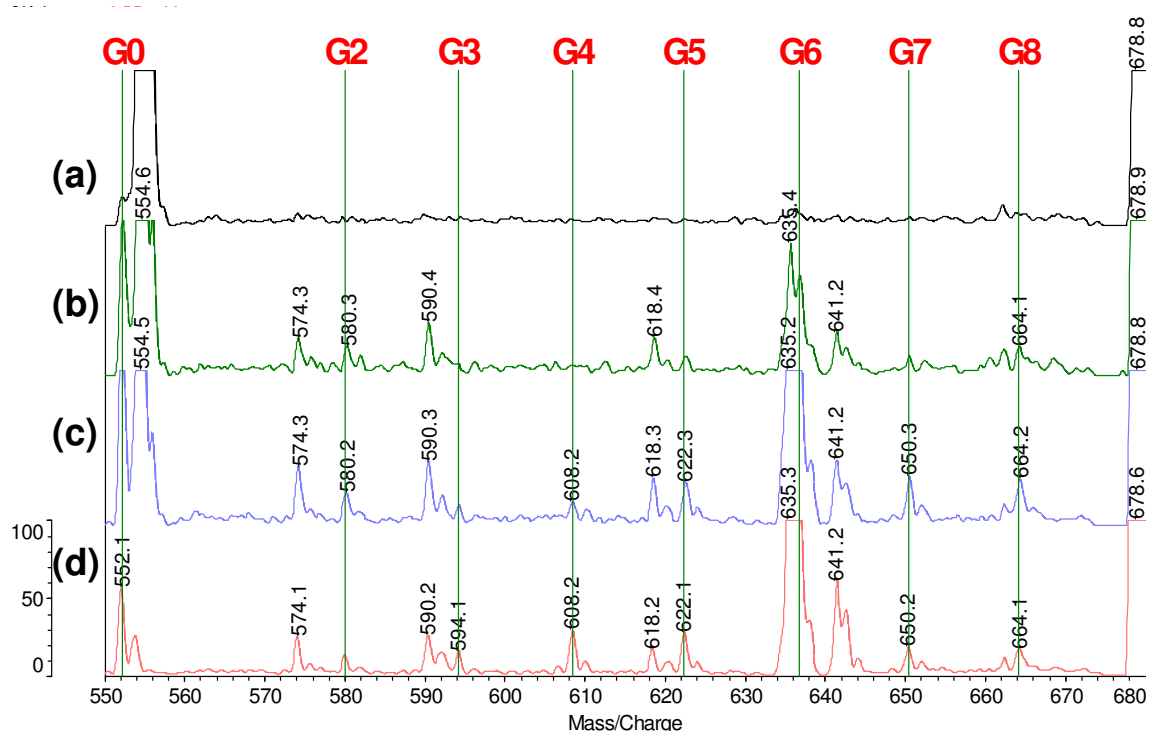


Abb. 28: G-Serie der fragmentierten Proben 1-Nonanoxy-PEG (d), 2-Nonanoxy-PEG (c), 5-Nonanoxy-PEG (b), 3-Methyl-3-Octanoxy-PEG (a) im Massenbereich von 550 Da bis 680 Da.

Wie erwartet, werden in Abb. 28 (d) und (c) für die 1-Nonanoxy- und 2-Nonanoxy-Endgruppen die Signale G2 bis G8 beobachtet. Die Signale der G-Serie im Fragmentspektrum von 5-Nonanoxy-PEG sind schwach, sie liegen im Bereich des Rauschens und sind nicht reproduzierbar. Für die 3-Methyl-3-octanoxy-Endgruppe werden, wie bereits angesprochen, keine Signale beobachtet.

Die Fragmentbildung der G-Serie kann mit dem Verhalten bei der klassischen Elektronenstoß-Massenspektrometrie verglichen werden. Dafür werden die experimentellen Intensitäten der Signale der G-Serie in einer normierten Darstellung (Abb. 29) dargestellt.

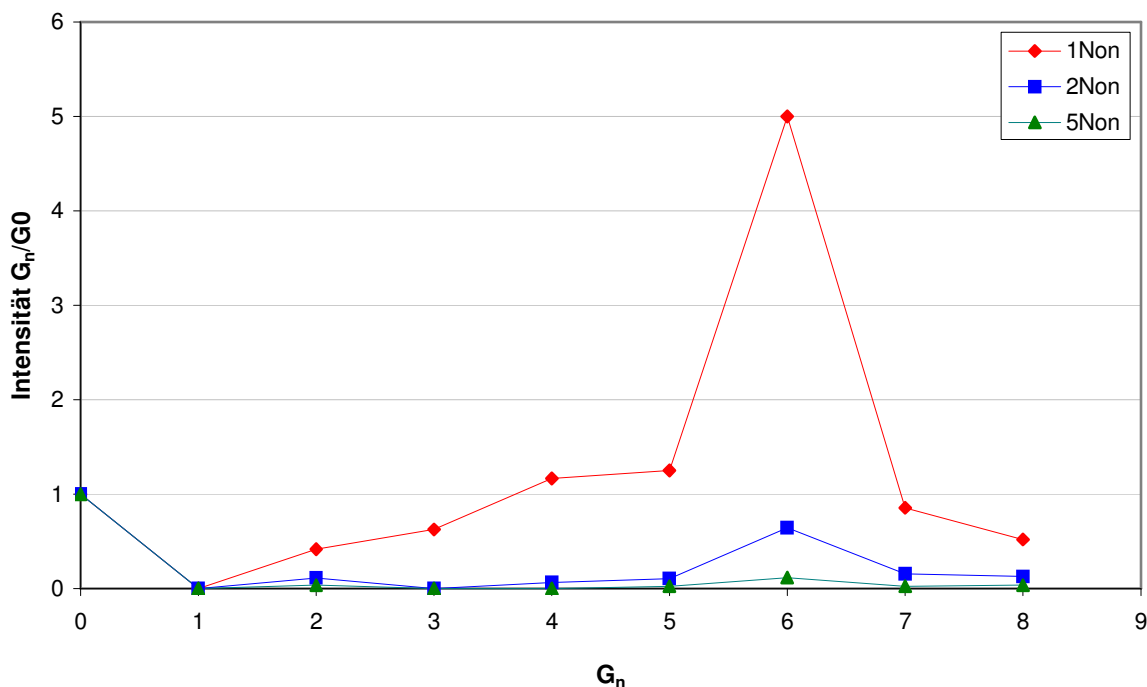
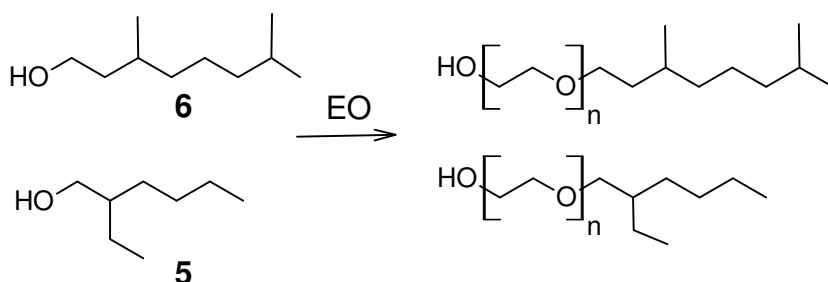


Abb. 29: Normierte Darstellung der Intensitäten der G-Serie der fragmentierten Tenside 1-Nonanoxy-PEG (rot), 2-Nonanoxy-PEG (blau), 5-Nonanoxy-PEG (grün).

In der klassischen Massenspektrometrie ist die Abspaltung einer $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe (43 Da) bei linearen, nicht bei verzweigten, Alkanen bevorzugt. Analog kann in Abb. 29 beobachtet werden, dass durch den Massenverlust von 43 Da das Signal G6 mit größter Intensität für die unverzweigte Endgruppe gebildet wird. Die relative Intensität kann zur Unterscheidung zwischen den verzweigten und linearen Kohlenstoffketten herangezogen werden.

3.1.5 Bestimmung der Verzweigungen entlang der Kohlenstoffkette

Das Ziel dieser Untersuchung ist es, mit der vorhandenen MALDI-CID-Methode die Verzweigungsstellen entlang der Kohlenstoffkette der Endgruppen zu bestimmen. Dafür wurden zwei langkettige verzweigte Alkohole mit Ethylenoxid (EO) umgesetzt. Als Alkohole wurden 2-Ethylhexanol **5** und 3,7-Dimethyloctanol **6** ausgewählt (Schema 5).



Schema 5: Schematische Darstellung der Synthese der Fettalkoholethoxylate.

Die MALDI-Spektren der hergestellten Proben 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG und 2-Ethylhexanoxy-PEG sind in Abb. 30 dargestellt.

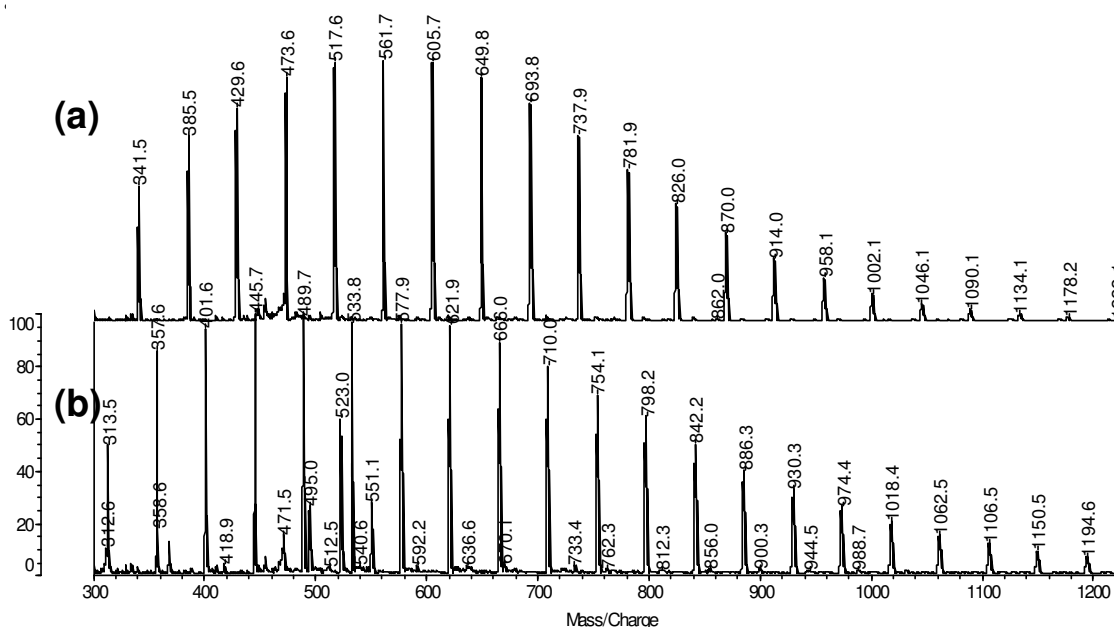


Abb. 30: MALDI-Spektren der Proben 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG, Modellverbindung (a) und 2-Ethylhexanoxy-PEG, kommerziell (b).

Die MALDI-CID-Untersuchungen werden für die jeweiligen Proben an Mutterionen mit 12 EO-Einheiten erläutert.

3.1.5.1 3,7-Dimethyloctanoxo-PEG

Das fragmentierte Mutterion bei 693 Da entspricht der in Abb. 31 dargestellten Struktur.

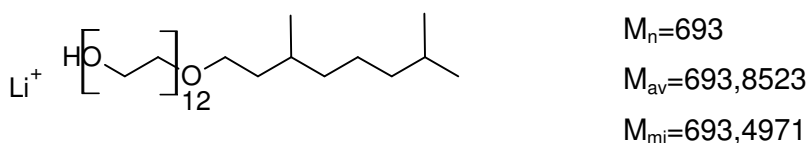


Abb. 31: Struktur des Mutterions bei 693 Da.

Anhand der durchgeführten Voruntersuchungen ist bekannt, dass im Fragmentierungsexperiment die Bindungen entlang der Kohlenstoffkette zwischen den Kohlenstoffatomen gespalten werden. Die entstandenen Fragmente bilden eine charakteristische Zerfallsserie, die als G-Serie bezeichnet wurde. Für PEG mit einer 3,7-Dimethyloctanoxo-Endgruppe sind theoretisch die Fragmente G0, G1, G2, G4, G5, G6, G7 und G9 zu erwarten (Abb. 32).

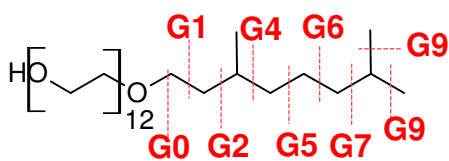


Abb. 32: G-Serie von 3,7-Dimethyloctanoxo-PEG.

Das Fragment G1 wurde in keinem der bisher untersuchten Proben beobachtet und ist daher bei dieser Untersuchung ebenfalls nicht zu erwarten. Fragmente G3 und G8 wären nur dann zu erwarten, wenn Brüche zweier C-C-Bindungen gleichzeitig erfolgen würden. Die Ergebnisse des Fragmentierungsexperimentes sind in Abb. 33 dargestellt.

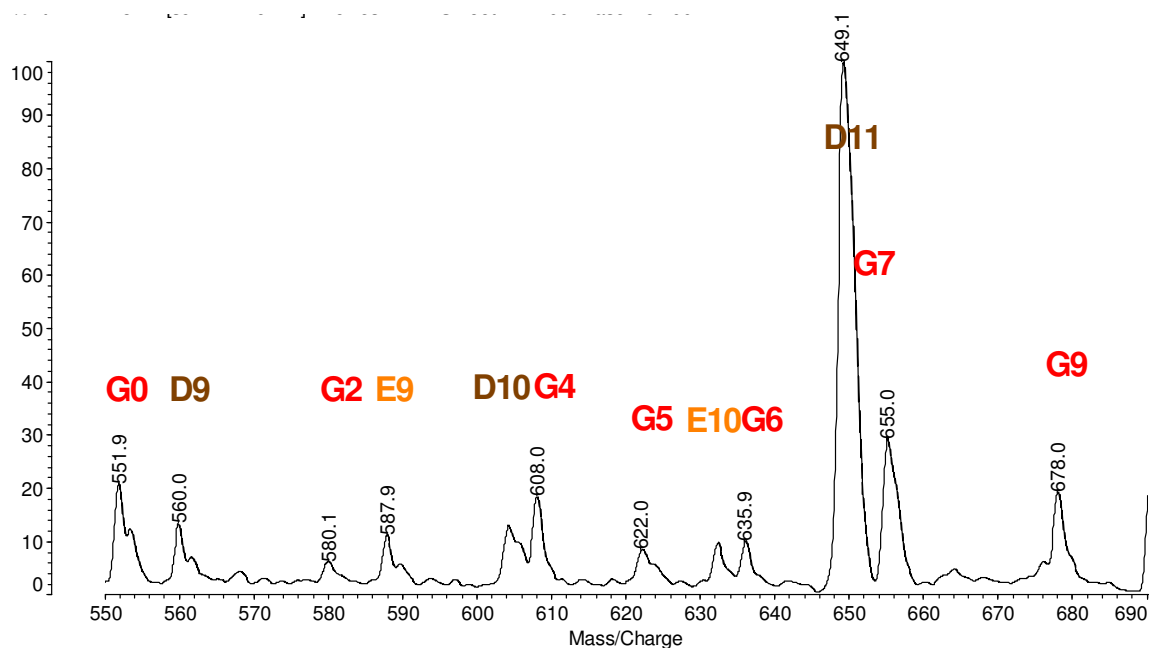
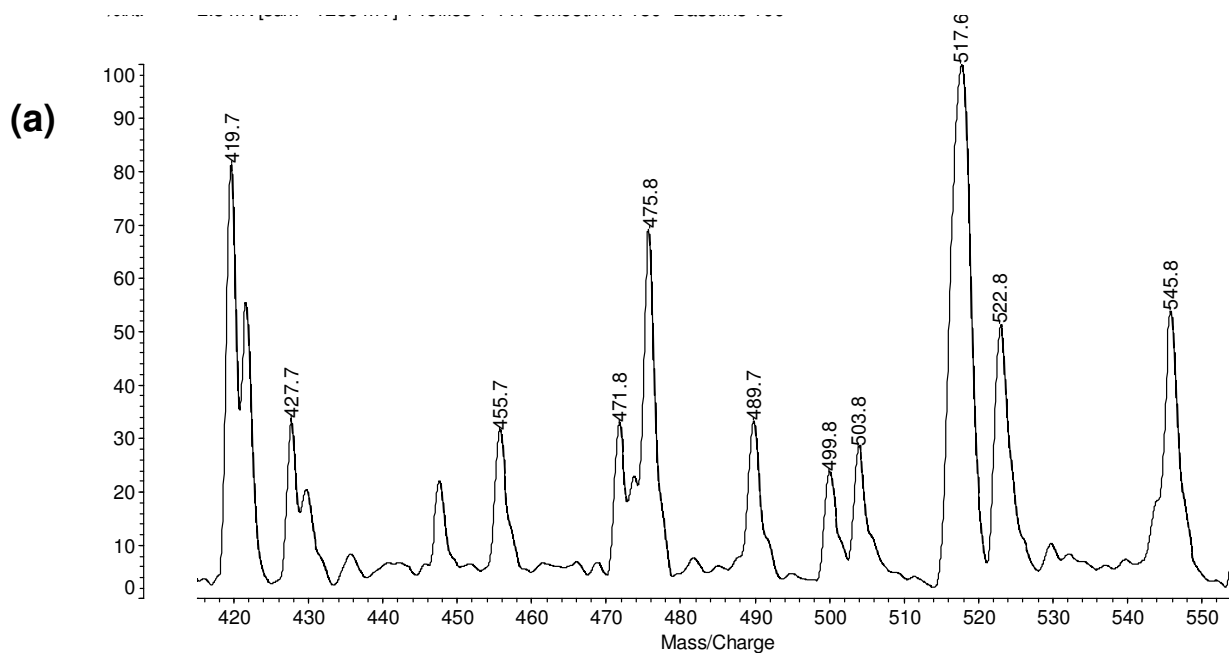


Abb. 33: Fragmentspektrum des Mutterions bei 693 Da; Massenbereich 550-690 Da.

In Abb. 33 ist ein Ausschnitt aus dem Fragmentspektrum des Mutterions bei 693 Da im Bereich der G-Serie dargestellt. Wie erwartet werden die Fragmente G0, G2, G4, G5, G6, G7 und G9 beobachtet. Die fehlenden Signale der G-Serie, hier G3 und G8, zeigen die Verzweigungsstellen an. Die MALDI-CID-Massenspektrometrie kann also zur Bestimmung der Verzweigungsstellen entlang der Kohlenstoffkette eingesetzt werden. Diese Ergebnisse sind reproduzierbar. Das gleiche Signalmuster wird ebenfalls durch die Fragmentierung der Mutterionen bei 561 Da und bei 826 Da erhalten (Abb. 34).



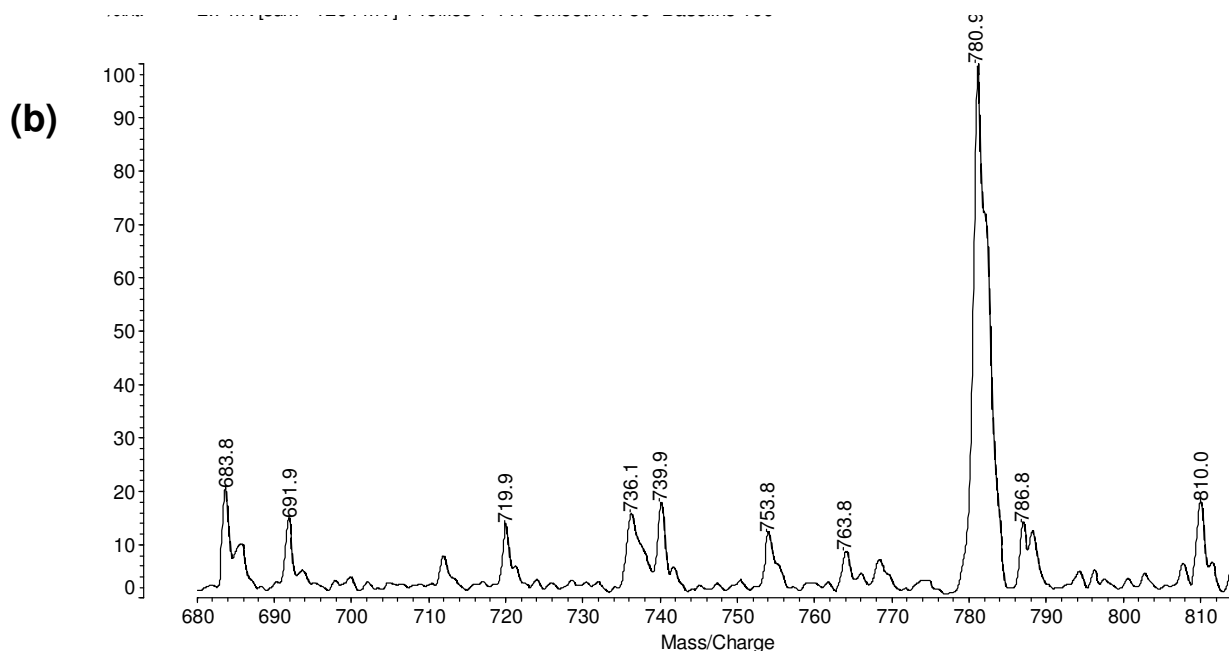


Abb. 34: Reproduzierbarkeit des Fragmentmusters der G-Serie, Mutterionen bei 561 Da (a) und bei 826 Da (b).

Das einzige reproduzierbare aber nicht zugeordnete Signal im Fragmentspektrum des Mutterions bei 693 Da ist bei 655 Da. Im Fragmentspektrum des Mutterions bei 561 Da kommt das entsprechende Signal bei 522 Da vor. Im Fragmentspektrum des Mutterions bei 826 Da wird dieses Signal bei 786 Da beobachtet. Dieses Signal ist auch in den Fragmentspektren anderer Proben vorzufinden. Es taucht neben einem intensiven Signal auf und ist um 6 Da zu den höheren Massen verschoben.

In der Literatur sind Fragmentensignale bekannt, die der Struktur des Analyts nicht zugeordnet werden können und als Geistersignale bezeichnet werden.^{[63] [64]} Die so genannten Geistersignale wurden als Matrixcluster identifiziert, die zufällig die gleiche Masse wie das zu untersuchende Mutterion aufweisen. Durch das Setzen des Massenfensters werden diese gemeinsam mit dem Mutterion separiert und zerfallen anschließend in PSD- oder CID-Experimenten zu charakteristischen Produkten. Diese Erklärung kann nicht zur Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit verwendet werden, da die unbekannten Signale unabhängig vom separierten Massenbereich existieren.

Die Massendifferenz von 6 Da zu einem zugeordneten intensiven Signal lässt vermuten, dass es sich um eine Struktur mit einem zusätzlichen Lithium als Adduktbildner handeln könnte. Die mögliche Struktur ist in Abb. 35 dargestellt.

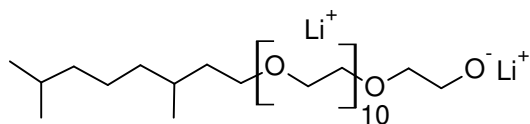


Abb. 35: Strukturvorschlag für das Signal bei 655 Da im Fragmentspektrum des Mutterions bei 693 Da aus dem MALDI-Spektrum von 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG.

Gegen diesen Vorschlag spricht die Tatsache, dass die Adduktbildung mit zwei Lithiumatomen nur vereinzelt beobachtet wird. Wenn solche Strukturen (auf welchem Wege auch immer) gebildet werden, dann müssten auch die analogen Signale für andere Kettenlängen entsprechend der Anzahl der EO-Einheiten im gleichen Fragmentspektrum zu beobachten sein. Dennoch ist das möglich, weil die Intensität der meisten Signale gering ist, so dass das begleitende Signal mit der Massendifferenz von 6 Da im Rauschen liegen könnte. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Experimente unter Variation des Salzes und der Salzkonzentration durchgeführt. Das Fragmentspektrum der gleichen Verbindung mit Na als Adduktbildner ist in Abb. 36 dargestellt.

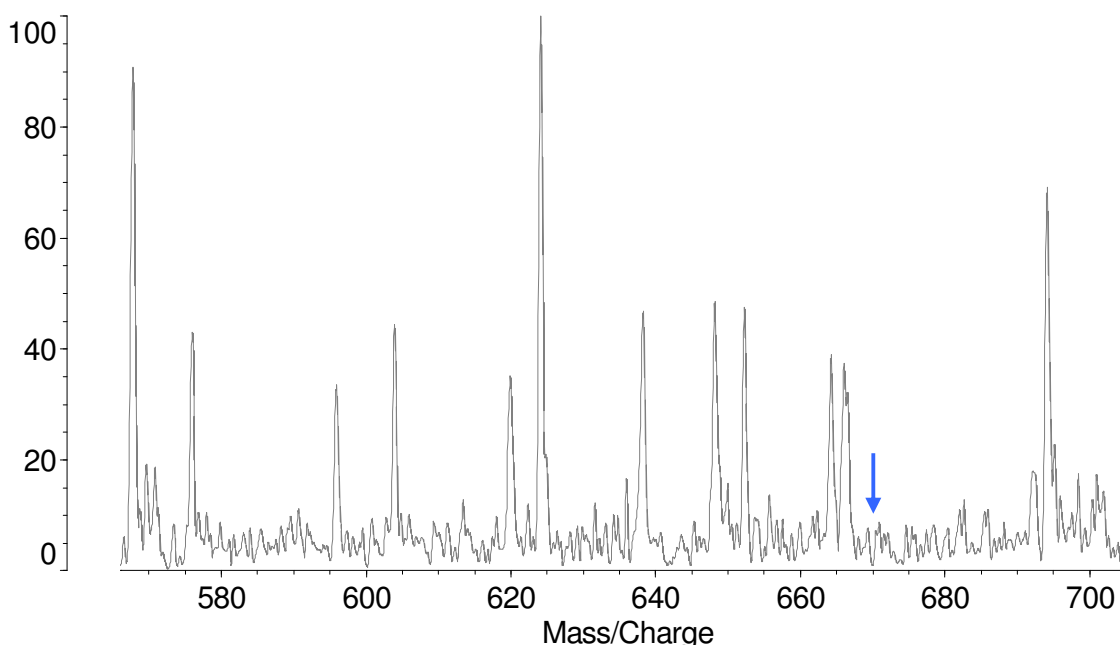


Abb. 36: Na-Addukt-Fragmentspektrum des untersuchten Mutterions mit 12 EO-Einheiten.

Die Fragmentsignale der Na-Addukte sind um 16 Da zu höheren Massen gegenüber Li-Addukten verschoben. Wenn das nicht identifizierte Signal im Li-Adduktspektrum bei 655 Da beobachtet wird, dann sollte das entsprechende Signal im Na-Adduktspektrum bei 671 Da zu beobachten sein. An dieser Stelle wird kein Signal beobachtet (markiert in Abb. 36).

Die Variation der Li-Konzentration sollte einen Einfluss auf die Intensität des unbekannten Signals haben, wenn die in Abb. 35 angenommene Struktur stimmt. Der Vergleich der

Fragmentspektren, die unter Variation der Li-Konzentration aufgenommen worden sind, ist in Abb. 37 dargestellt.

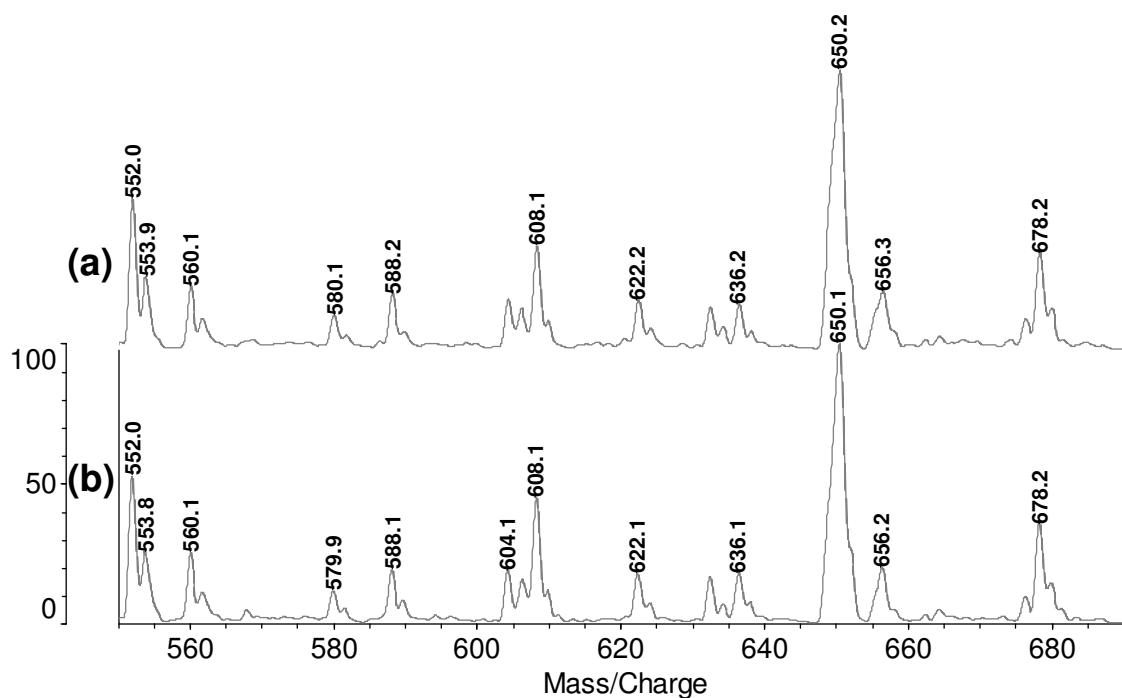


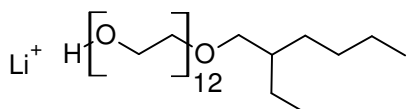
Abb. 37: Fragmentspektren des Mutterions bei 693 Da aufgenommen unter Variation der Lithiumkonzentration, 5 µl 10 mg/ml LiCl (b), 5 µl 20 mg/ml LiCl (a).

Die in Abb. 37 dargestellten Fragmentspektren sind identisch, die Salzkonzentration hat keinen Einfluss auf die Intensität oder die Intensitätsverteilung der Signale.

Eine weitere Möglichkeit, die doppelte Anlagerung von Li zu bestätigen, stellt die Untersuchung des Isotopenmusters dar. Das Auflösungsvermögen des eingesetzten Massenspektrometers reicht für diese Zwecke aber nicht aus. Die Identität des unbekannten Signals bleibt damit weiterhin ungeklärt.

3.1.5.2 2-Ethylhexanoxo-PEG

Es wurden zwei Proben mit der 2-Ethylhexanoxo-Endgruppe untersucht. Eine der Proben ist ein kommerzielles Produkt. Die zweite Verbindung ist ausgehend vom reinen 2-Ethylhexanol (puriss., $\geq 99,0\%$ (GC, Gaschromatographie)) synthetisiert worden. Aus dem MALDI-Spektrum beider Verbindungen wurde ein Mutterion mit 12 EO-Einheiten selektiert und fragmentiert. Die Struktur des fragmentierten Mutterions ist in Abb. 38 dargestellt.



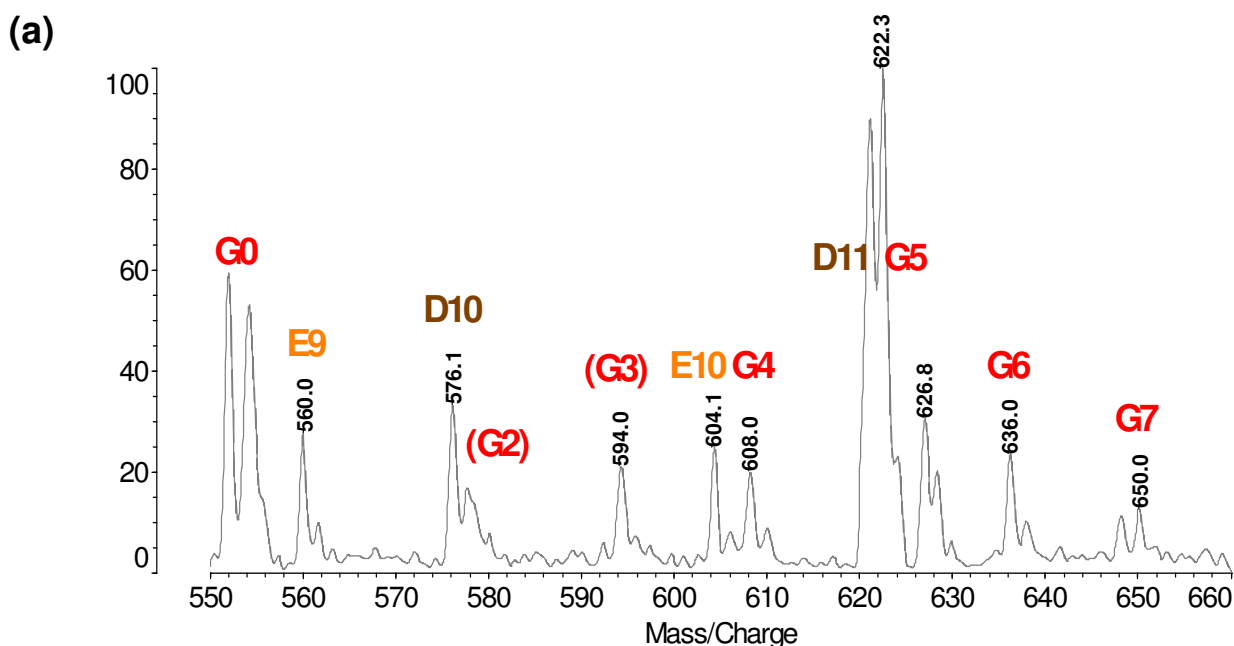
$$M_n=665$$

$$M_{av}=665,7991$$

$$M_{mi}=665,4658$$

Abb. 38: Die berechnete Struktur des untersuchten Mutterions.

Obwohl LiCl als Salz bei der Probenvorbereitung hinzugefügt wurde, enthielt die Probe aus reinem 2-Ethylhexanol soviel Na- und K-Salze, dass nur diese Addukte erhalten wurden. Deshalb wurde bei dieser Probe das Na-Addukt des Mutterions mit 12 EO-Einheiten fragmentiert. Der Massenbereich der G-Serie ist in Abb. 39 für beide Mutterionen dargestellt.



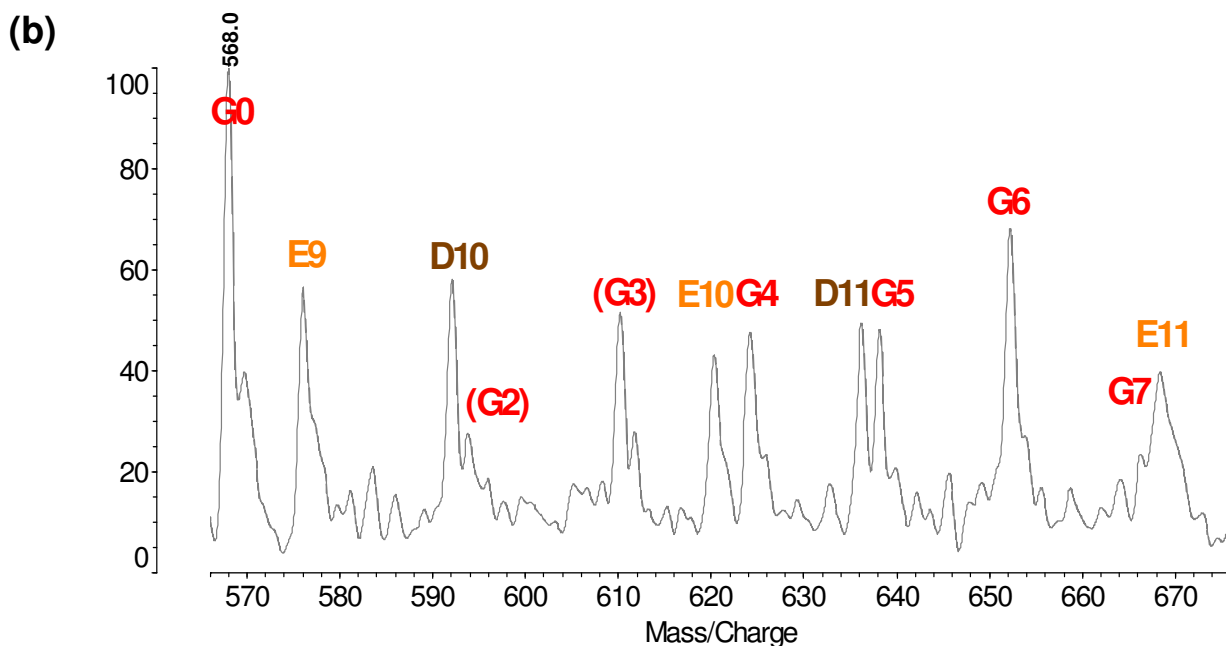


Abb. 39: Fragmentspektren des Mutterions 2-Ethylhexanoxy-(EO)₁₂H in der kommerziellen Probe (a) und der reinen Modellprobe (b); Bereich der G-Serie.

Die Signalintensität im Fragmentspektrum der Na-Addukte (Abb. 39 (b)) ist um das 10-fache schwächer als im Fragmentspektrum der Li-Addukte (Abb. 39 (a)). Das Fragmentmuster ist für beide Proben gleich, unabhängig vom Salz und der Reinheit der eingesetzten Endgruppe.

In den Fragmentspektren (Abb. 39) sind folgende Signale der G-Serie zugeordnet worden: G7, G6, G5, G4, G3, G2 und G0. Die theoretisch möglichen Bruchstellen entlang der Kohlenstoffkette des 2-Ethylhexanols unter der Annahme eines Einfachbruches innerhalb der Alkylkette sind in Abb. 40 verdeutlicht. Die Signale G2 und G3 sind unter dieser Annahme nicht möglich.

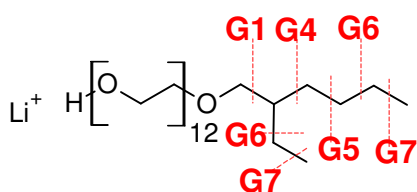


Abb. 40: G-Serie von 2-Ethylhexanoxy-PEG.

Das Signal G2 kann eventuell auch als eine Anlagerung von Wasserstoff an das Signal D10 angesehen werden. Für das Signal G3 gibt es dagegen keine weiteren Interpretationsmöglichkeiten unter der Annahme des Einfachbruches. Das könnte bedeuten, dass die Kohlenstoffkette an zwei Stellen gleichzeitig bricht. Aus der vorangegangenen Untersuchung der Kronenether geht hervor, dass in zyklischen Verbindungen

Mehrfachbrüche stattfinden. Aus den Ergebnissen der bereits besprochenen Proben ergibt sich, dass bestimmte Stellen, die stabile Radikale bilden können, als Sollbruchstellen fungieren. Die zweite Möglichkeit diese Fragmente zu erklären ist, dass neben dem 2-Ethylhexanol ein anderes C8-Isomer als Endgruppe vorliegt. Um diese Frage zu klären, wurden die NMR-Experimente und eine Untersuchung der Endgruppe mittels EI-MS durchgeführt.

Die NMR-Experimente wurden am kommerziellen Produkt durchgeführt. Die NMR-Untersuchungen der ^{13}C -Atome sollten die Verzweigungsstellen im Kohlenstoffgerüst sichtbar machen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abb. 41 dargestellt.

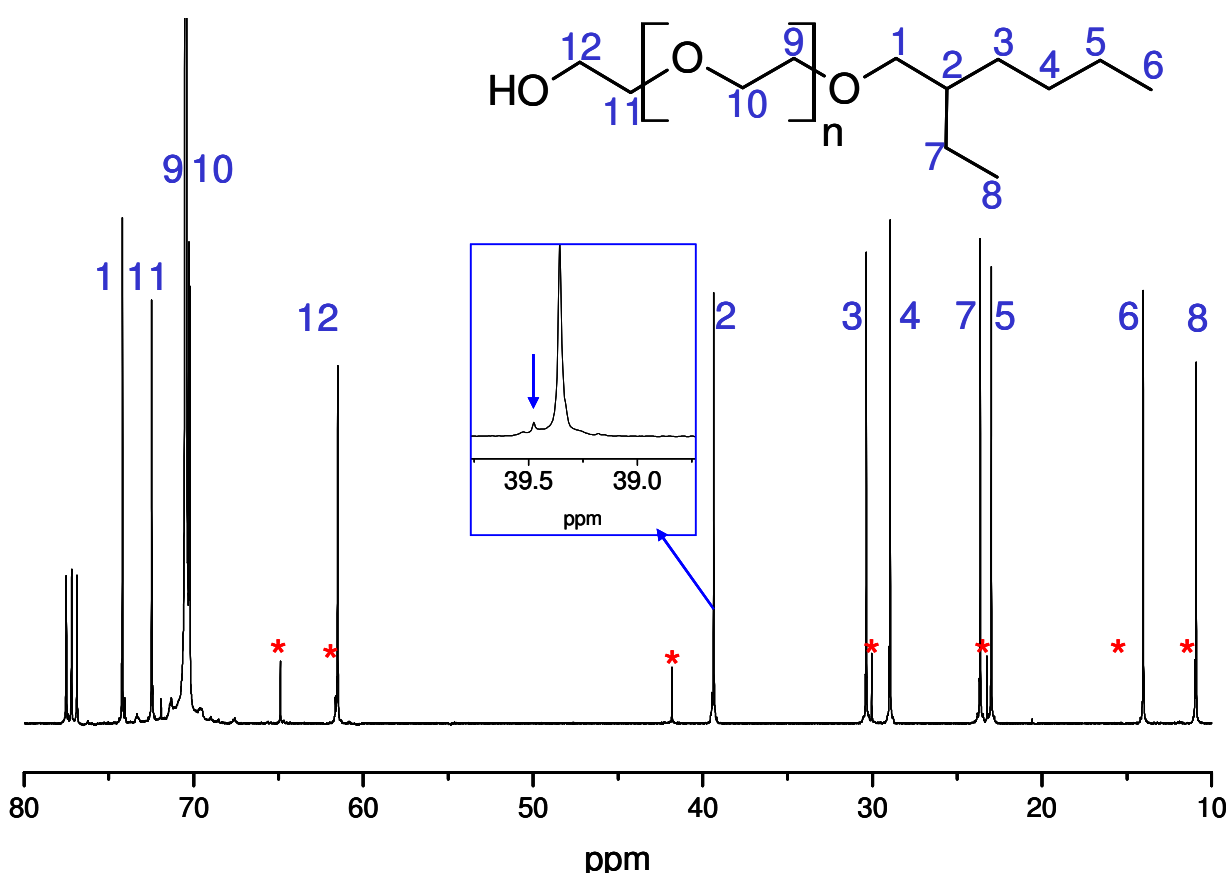


Abb. 41: ^{13}C -NMR-Spektrum des technischen 2-Ethylhexanoxy-PEGs, CDCl_3 .

Im NMR-Spektrum (Abb. 41) werden zwei verschiedene Signalgruppen beobachtet. Die Signale mit der geringen Intensität (rot markiert) sind auf das nicht umgesetzte Edukt 2-Ethylhexanol zurückzuführen. Die intensiven Signale entsprechen dem Fettalkoholethoxylat. Alle Signale können zugeordnet werden. Bei der Zuordnung ist die ACD-Simulationssoftware benutzt worden. Die Verzweigungsstelle am chiralen Kohlenstoff **2** (Abb. 41) wird bei ca. 39,3 ppm beobachtet. Neben diesem Signal ist ein

weiteres Signal mit geringer Intensität zu beobachten, welches ein weiteres ternäres Zentrum beschreibt. Die chemische Verschiebung zwischen den ternären Signalen ist aber zu gering, um einem anderen C8-Isomer zugeordnet werden zu können (laut Simulationssoftware). Da die Verzweigungsstelle gleichzeitig ein chirales Zentrum ist, sind die beobachteten Signale wahrscheinlich auf die Stereoisomere des 2-Ethylhexanols zurückzuführen und nicht auf ein anderes C8-Isomer.^{[79] [80]}

Mittels der EI-MS kann das Fragmentierungsverhalten der reinen Endgruppe untersucht werden. Auch wenn es sich um eine harte Ionisierungsmethode handelt, kann sie als Anhaltspunkt zum Verständnis der Fragmentierungsvorgänge in MALDI-MS verwendet werden. Interessant wäre es hier ein Fragment mit einem Sauerstoff und drei Kohlenstoffen zu finden. Die Ergebnisse der EI-MS sind in Abb. 42 dargestellt.

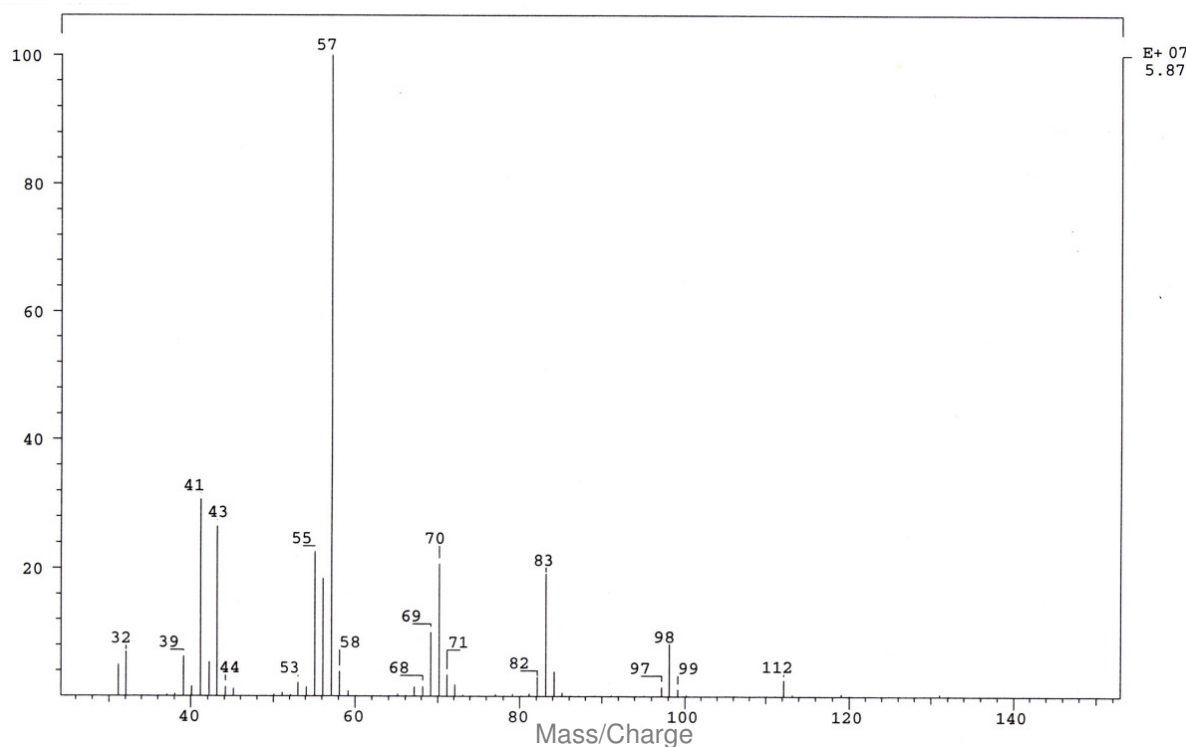
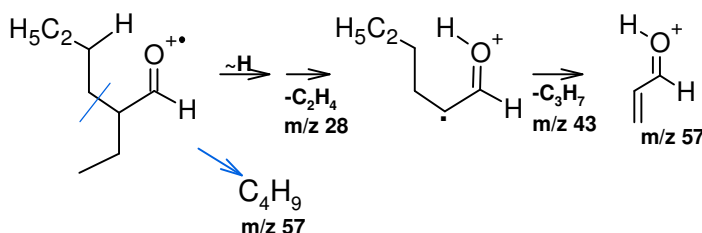


Abb. 42: EI-MS-Spektrum des 2-Ethylhexanols.

Zur Erklärung des aufgenommenen Massenspektrums der 2-Ethylhexanol-Endgruppe kann der Fragmentierungsmechanismus des 2-Ethylhexanals als Referenz hinzugezogen werden.^[81] 2-Ethylhexanol und 2-Ethylhexanal unterscheiden sich nur durch die Oxidationsstufe, haben aber das gleiche Kohlenwasserstoffgerüst. Daher sollten die für die Alkylkette relevanten Fragmente für beide Substanzen vergleichbar sein. Das intensive Signal bei 57 Da kann in Anlehnung an das Massenspektrum des 2-Ethylhexanals als Fragment $\text{HCOC}_2\text{H}_3\text{H}^+$ erklärt werden (Schema 6).^[81]



Schema 6: Auszug aus dem Fragmentierungsmechanismus des 2-Ethylhexanals.^[81]

In Schema 6 wird das Fragment bei 57 Da durch eine Wasserstoffumlagerung und zwei aufeinander folgende Brüche erzeugt. Eine andere Möglichkeit ist die Abspaltung des Butylrestes. Die Wahrscheinlichkeit für den ersten Weg kann aus der Intensität des Signals bei 43 Da ($-\text{C}_3\text{H}_7$) abgeleitet werden. Dieses Signal kann auch auf einem anderen Weg durch die Abspaltung in der Kohlenstoffkette gebildet werden, so dass die abgeleitete Wahrscheinlichkeit nur als eine Schätzung zu betrachten ist. Das Verhältnis der Signalintensitäten des Signals bei 57 Da zum Signal bei 43 Da beträgt 3:1. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit für die Bildung vom Fragment $\text{HCOC}_2\text{H}_3\text{H}^+$ beträgt maximal 30 %. Diese Wahrscheinlichkeit kann als eine relativ hohe Wahrscheinlichkeit angesehen werden. Für die Interpretation der Fragmentspektren der MALDI-CID-MS bedeutet das, dass die Verzweigungsstellen nur bedingt identifiziert werden können. Bei kurzkettigen Verzweigungen wie den Methylgruppen im 3,7-Dimethyloctanol funktioniert die Zuordnung der Verzweigungsstellen sehr gut. Bei längeren Verzweigungen, die einen γ -Wasserstoff tragen (bereits ab der Ethylgruppe gegeben) ist ein Mechanismus, wie im Schema 6 abgebildet, möglich. Diese Tatsache begrenzt deutlich die Anwendung der MALDI-CID-Experimente zur Strukturaufklärung der endständigen Fettalkohole.

3.1.6 Fettalkoholethoxylat-Mischungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde an definierten Verbindungen gezeigt, dass die Bestimmung der exakten Kettenlängen sowie der Verzweigungsstellen der Alkylreste der Fettalkoholethoxylate mit Hilfe von MALDI-CID-Experimenten möglich ist. In diesem Abschnitt wird nun geprüft, welche Strukturaussagen möglich sind, wenn eine Mischung unterschiedlicher Fettalkoholethoxylate vorliegt.

Eine definierte Mischung aus 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG (C10) und Tridecanoxy-PEG (C13) wurde unter Variation der Massenverhältnisse der Komponenten untersucht. Die einzelnen Tenside sind bereits besprochen worden. Das MALDI-Spektrum der Mischung ist in Abb. 43 dargestellt.

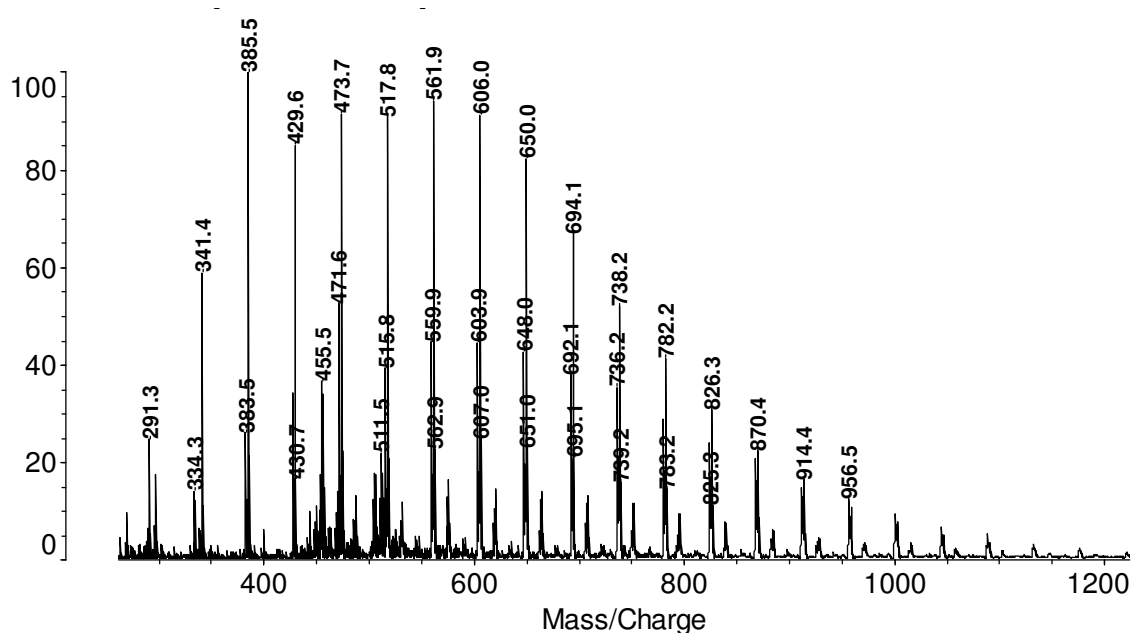


Abb. 43: MALDI-Spektrum einer Modellmischung aus Tridecanoxy-PEG und 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG, Massenverhältnis 1:1.

Exemplarisch soll hier das Signal bei 606 Da diskutiert werden. Dieses enthält zwei Mutterionen die den Verbindungen $\text{Li}^+\text{H}[\text{EO}]_9\text{-O-C}_{13}\text{H}_{27}$ ($M_{\text{av}}=603,7$ Da) und $\text{Li}^+\text{H}[\text{EO}]_{10}\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$ ($M_{\text{av}}=605,8$ Da) entsprechen. In Abb. 44 sind Ausschnitte aus MALDI-Spektren dargestellt, die unter Variation des Massenverhältnisses der Komponenten $\text{H}[\text{EO}]_9\text{-O-C}_{13}\text{H}_{27} : \text{H}[\text{EO}]_{10}\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$ 1:1 (a) und $\text{H}[\text{EO}]_9\text{-O-C}_{13}\text{H}_{27} : \text{H}[\text{EO}]_{10}\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$ 2:1 (b) aufgenommen worden sind.

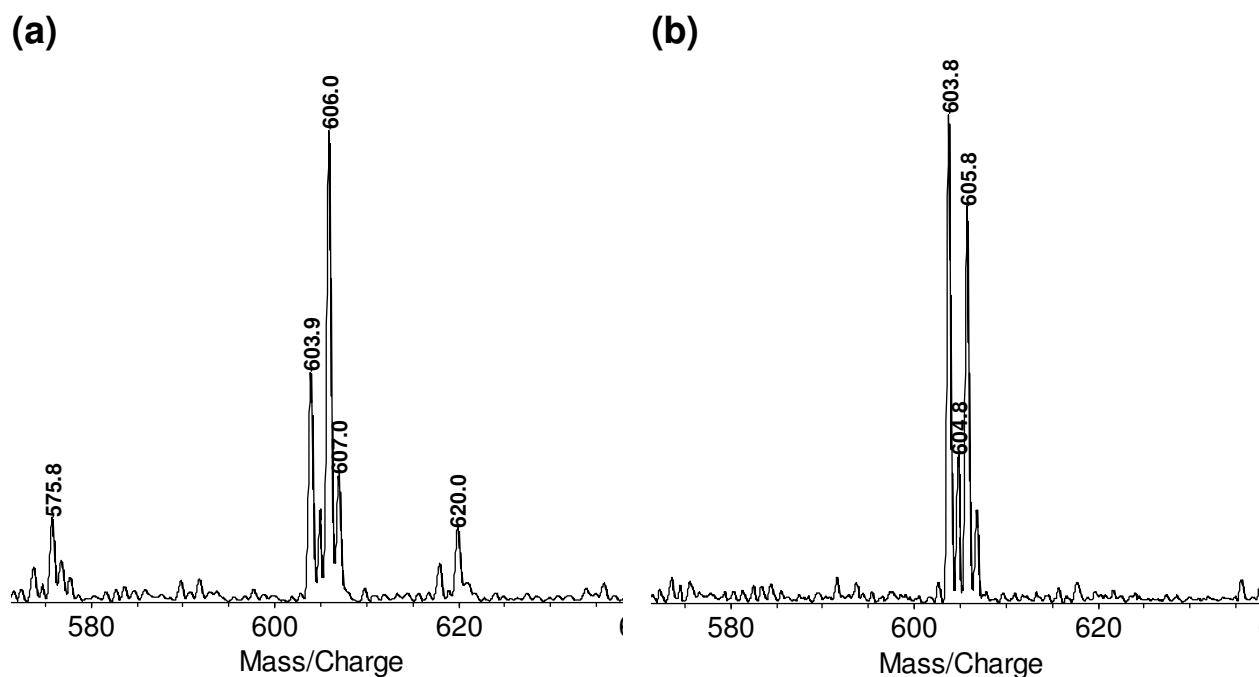


Abb. 44: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum der Modellmischung aus Tridecanoxy-PEG und 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG, Massenverhältnisse 1:1 (a) und 2:1 (b).

Die Intensität der in Abb. 44 dargestellten Mutterionen ist stark von der Konzentration der jeweiligen Komponente in der Lösung abhängig. Diese Abhängigkeit hat Auswirkungen auf die Fragmentspektren, da die Signale im Massenbereich von 603-608 Da zusammen fragmentiert werden. Der Bereich der G-Serie der aufgenommenen CID-Spektren ist in Abb. 45 dargestellt. Die Vorgehensweise zur Auswertung der vorliegenden Spektren des Verbindungsgemisches ist analog der Auswertung der Fragmentspektren der reinen Verbindungen:

- Suche $G0/A_n$ (charakteristisches Signal mit einer Dublettstruktur),
- zähle Signale mit Masseninkrement von 14 Da ausgehend von $G0$ bis zum Mutterion,
- fehlende Signale der G-Serie zeigen die Verzweigungspunkte an.

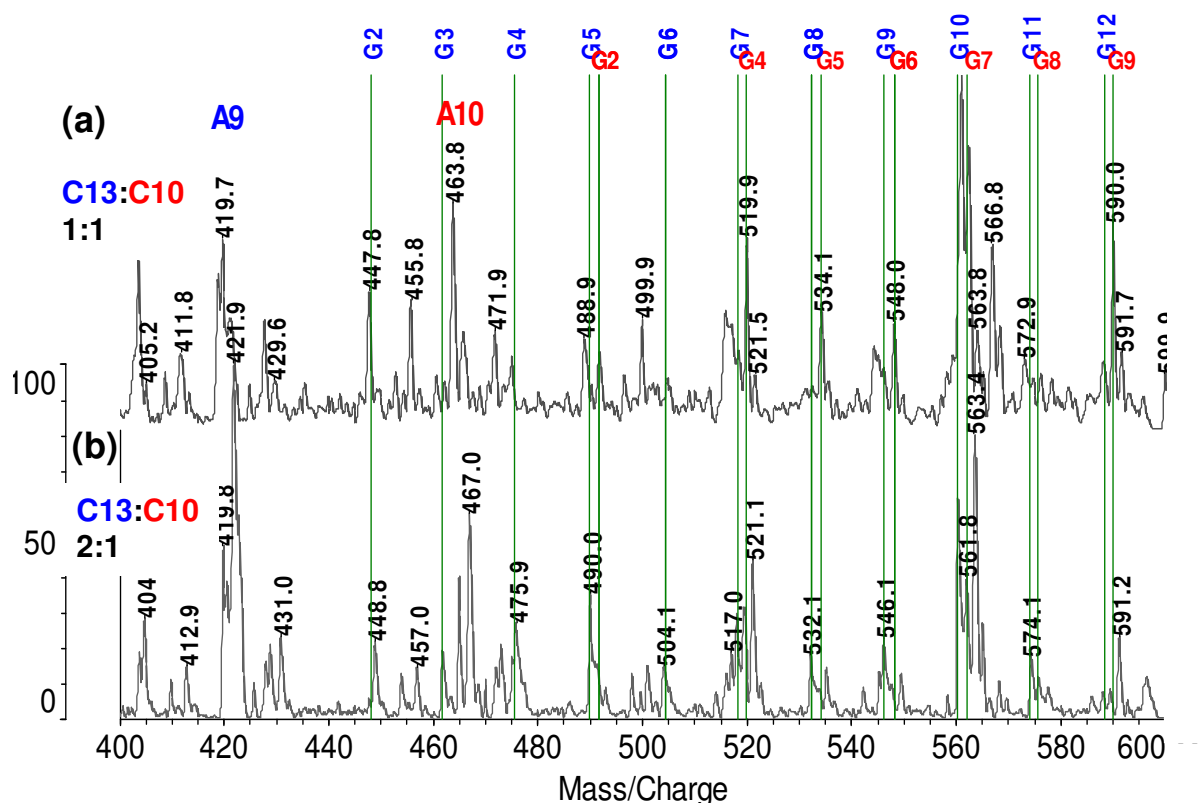


Abb. 45: Ausschnitt aus dem Fragmentspektrum der Modellmischung aus Tridecanoxy-PEG und 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG, Massenverhältnisse 1:1 (a) und 2:1 (b), Massenbereich 400-600 Da.

In Abb. 45 sind die Signale G0 der jeweiligen Mutterverbindung leicht durch das charakteristische Muster zu identifizieren. Diese entsprechen einer PEG-Kette mit neun Wiederholungseinheiten (A9) und einer anderen mit 10 Wiederholungseinheiten (A10). Die Lage der Signale der G-Serie ist durch grüne Linien markiert. Die blaue G-Serie gehört zur Verbindung $\text{Li}^+\text{H}[\text{EO}]_9\text{-O-C}_{13}\text{H}_{27}$, die rote G-Serie kennzeichnet die Verbindung $\text{Li}^+\text{H}[\text{EO}]_{10}\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$. Die blaue Serie ist deutlicher in Abb. 45 (b) zu beobachten, die rote dagegen in Abb. 45 (a), entsprechend der Konzentration der Mutterionen in der jeweiligen Modellmischung. Für die Praxis hat diese Beobachtung folgende Bedeutung.

- Durch die Identifizierung der Signale G0 erlaubt das Fragmentspektrum eine Aussage über die Anzahl der unterschiedlichen Mutterverbindungen und über die Kettenlänge des jeweiligen PEG-Segments.
- Die Länge der Alkylkette kann dann aus der Masse des Mutterions und der Masse des PEG-Segments berechnet werden. Sie kann auch durch Abzählen der Signale der G-Serien bestimmt werden.
- Die Verzweigungspunkte können nicht eindeutig identifiziert werden, da die Signale der G-Serie auch aufgrund der geringen Konzentration einer der Mutterverbindungen

in der Mischung fehlen können. Das Fehlen der Signale kennzeichnet gleichzeitig die Verzweigungspunkte, so dass eine Fehlinterpretation folgen kann.

Die Fragmentierung mehrerer Mutterionen, die sich in einem engen Massenbereich überlagern, liefert komplizierte Fragmentspektren. Diese können ausgewertet werden und liefern Informationen über die Anzahl der fragmentierten Spezies und die Längen der PEG- und Alkylsegmente. Die genaue Struktur der Alkylkette kann aber nicht verlässlich abgeleitet werden.

Das angepasste Setzen des Massenfensters zur Massenseparation der einzelnen Mutterionen bietet einen anderen Zugang zur Analyse eines Gemisches mit ähnlichen Massen. Das Massenfenster muss experimentell so gewählt werden, dass möglichst nur eine Verbindung separiert wird. Das gesetzte Massenfenster wurde in diesem Fall variiert, sodass zwei Bereiche selektiert wurden: 602-604 Da und 604-607 Da. Die Mutterionen bei ca. 603 Da und 605 Da können auf diese Weise getrennt voneinander fragmentiert werden. In Abb. 46 sind die auf diese Weise separierten Mutterionen dargestellt.

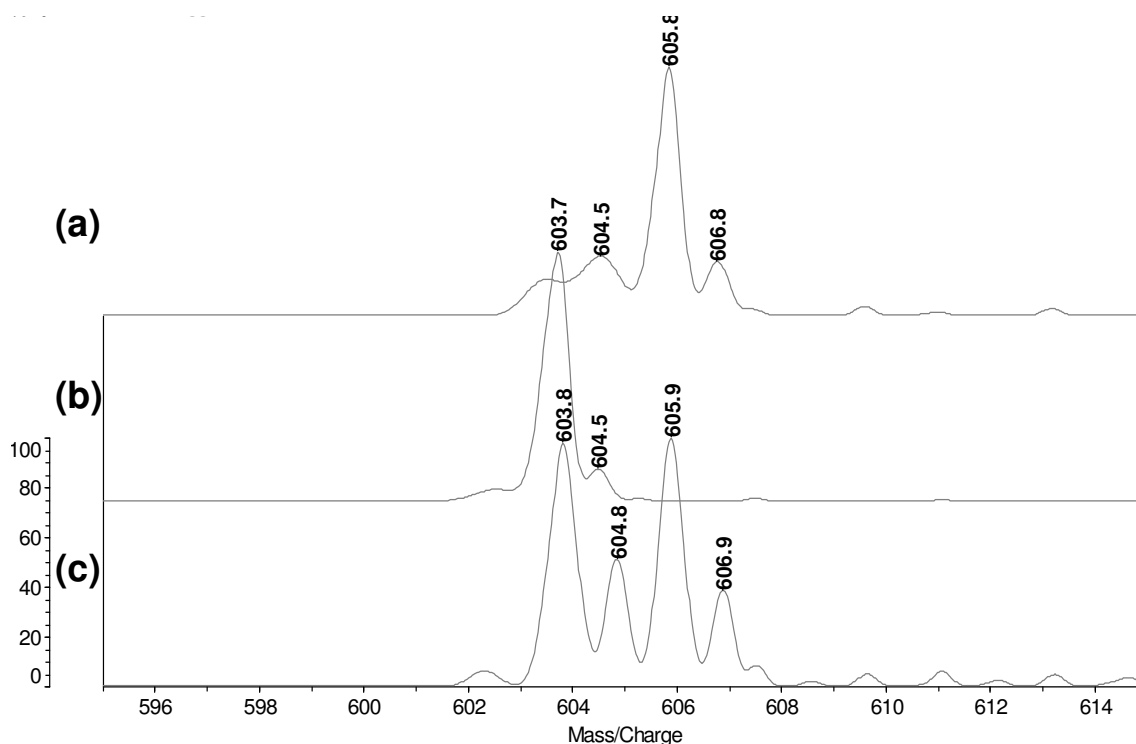


Abb. 46: Vergleich der Mutterionen der Modellmischung, die durch die Variation der selektierten Massen erhalten wurden, Massenfenster 602-604 Da (a), 604-607 Da (b), 602-607 Da (c).

Das Mutterion bei 603 Da konnte gut vom Mutterion bei 605 Da getrennt werden. Für dieses Mutterion kann also ein Fragmentspektrum erwartet werden, das nur die Fragmente dieser Mutterverbindung enthält. Das Mutterion bei 605 Da enthält dagegen noch einen kleinen

Anteil am Mutterion bei 603 Da. Im Fragmentspektrum des Mutterions bei 605 Da werden deshalb noch fremde Fragmente erwartet. Die Fragmentspektren und die Zuordnung der Signale sind in Abb. 47 dargestellt.

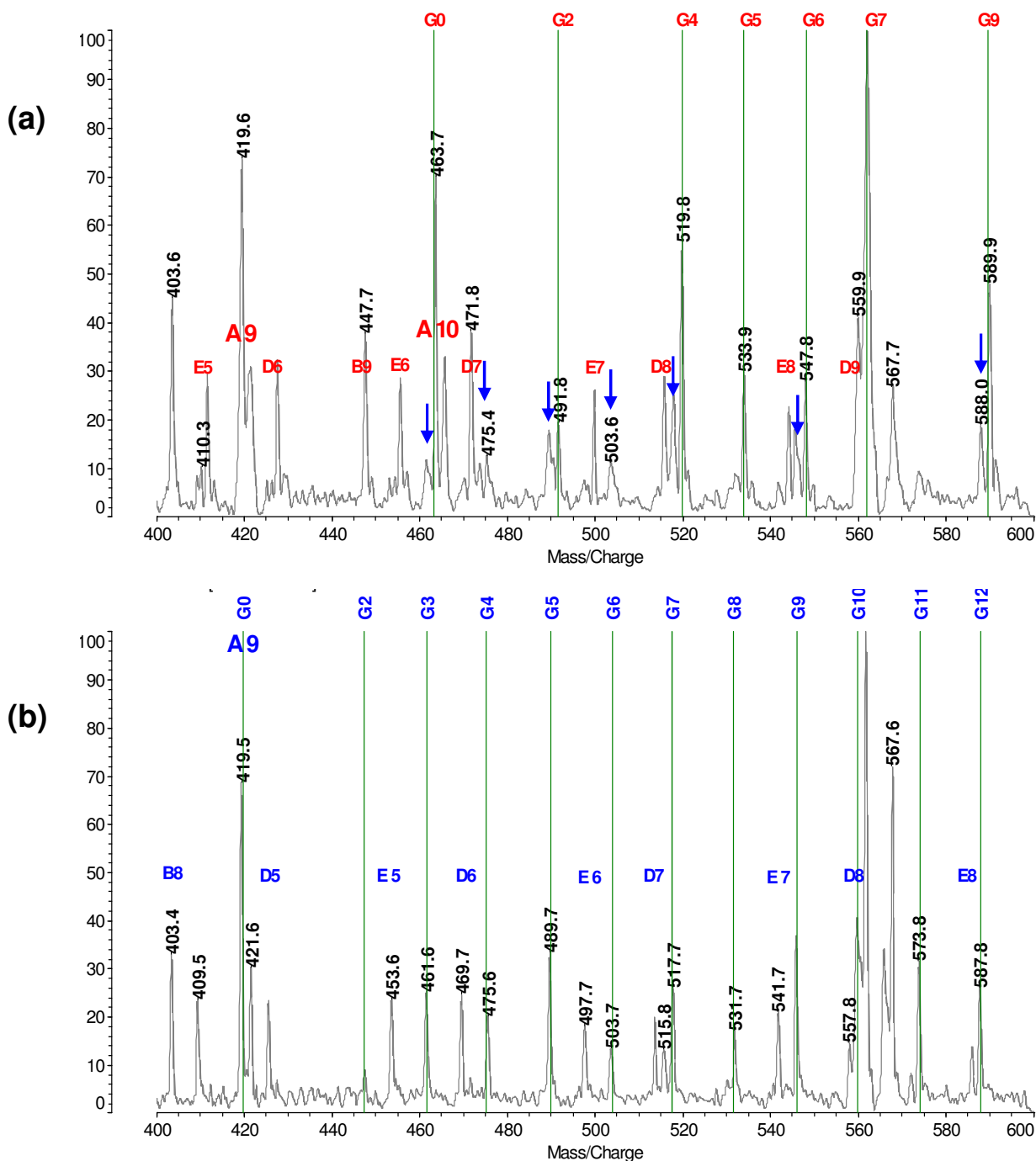


Abb. 47: Fragmentspektren der Mutterionen bei 605 Da (a) und 603 Da (b), Modellmischung, G-Serien, Massenbereich 400-600 Da.

Die Signale im Bereich der G-Serie des Mutterions bei 603 Da (Abb. 47 (b)) können lückenlos zugeordnet werden. Das Signal G0/A9 kann leicht identifiziert werden, alle

erwarteten Signale der G-Serie können abgezählt werden. Die Endgruppe kann als lineares Tridecanol bestätigt werden.

Im Fragmentspektrum des Mutterions bei 605 Da (Abb. 47 (a)) werden keine Signale G3 und G8 beobachtet, deshalb kann die Alkylkette als 3,7-Dimethyloctyl-Gruppe bestätigt werden. Außerdem werden weitere schwache Signale beobachtet (markiert mit blauen Pfeilen), die mit der Annahme der Struktur von 3,7-Dimethyloctanoxy-PEG nicht erklärbar sind. Diese Signale entsprechen den G-Signalen des Mutterions bei 603 Da. Durch die ungenügende Massentrennung des benachbarten Mutterions können also fremde Fragmentsignale beobachtet werden. In diesem Fall können die fremden Signale durch Überlagerung und Vergleich beider Fragmentspektren identifiziert werden. Durch die Variation des Massenfensters bei der Selektion der Mutterionen kann die Variation der relativen Intensität solcher Signale zusätzlich überprüft und diese als Verunreinigung verifiziert werden.

Als Beispiel für eine technische Probe wird die industrielle Tensidmischung Pluriol E600 besprochen. Diese Probe enthält u. a. Fettalkoholethoxylate mit Decanol und Tridecanol als Endgruppen. Das MALDI-Spektrum dieser Probe ist in Abb. 48 dargestellt.

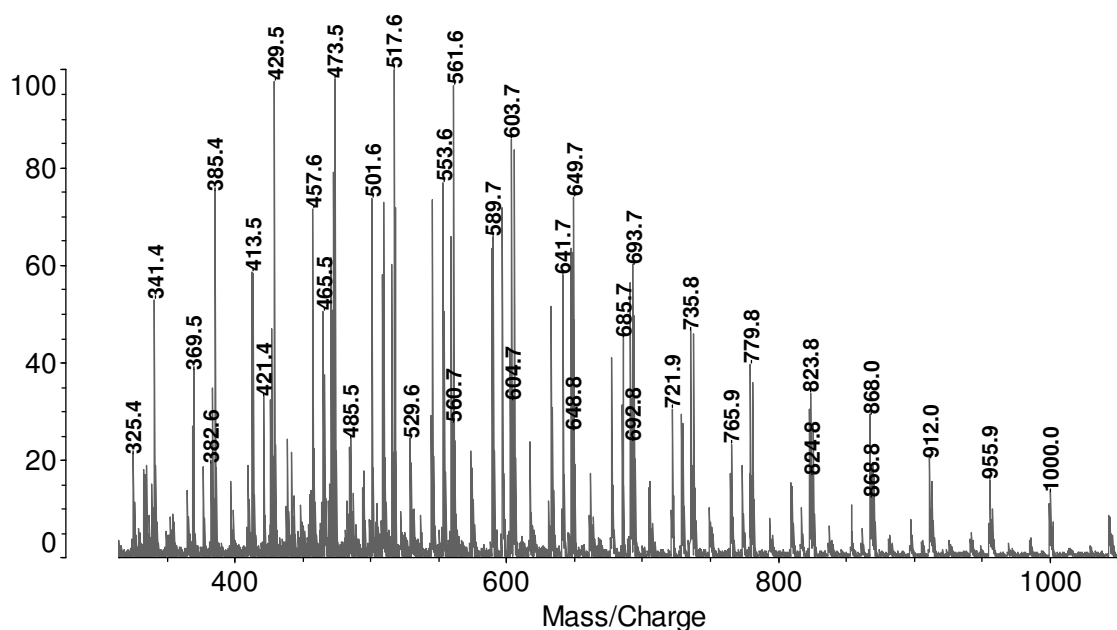


Abb. 48: MALDI-Spektrum der Probe Pluriol E600.

Im Bereich von 603-606 Da (Abb. 48) befinden sich die bereits besprochenen Mutterionen $\text{Li}^+\text{H}-[\text{EO}]_9\text{-O-C}_{13}\text{H}_{27}$ und $\text{Li}^+\text{H}-[\text{EO}]_{10}\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$. Das gesetzte Massenfenster wurde analog der Untersuchung der Modellmischung variiert, wobei das Massenfenster für das Mutterion bei 605 Da enger gesetzt wurde. Die Massenbereiche der einzelnen Mutterionen wurden von 602-604 Da und 605-607 Da erfasst (Abb. 49).

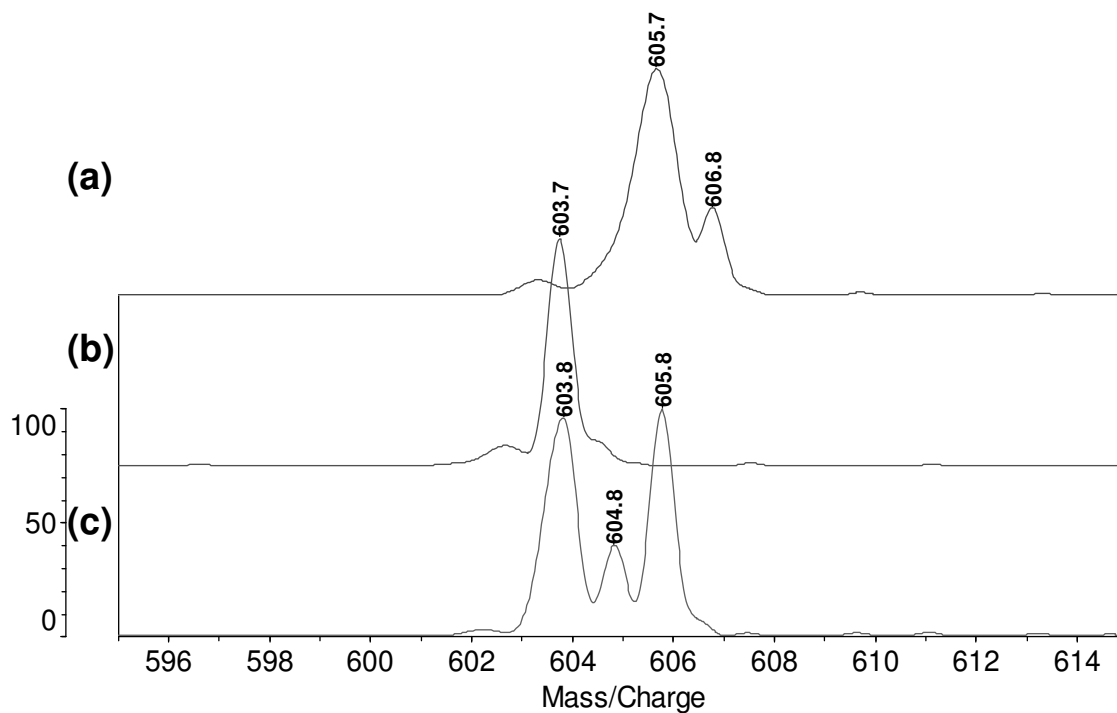
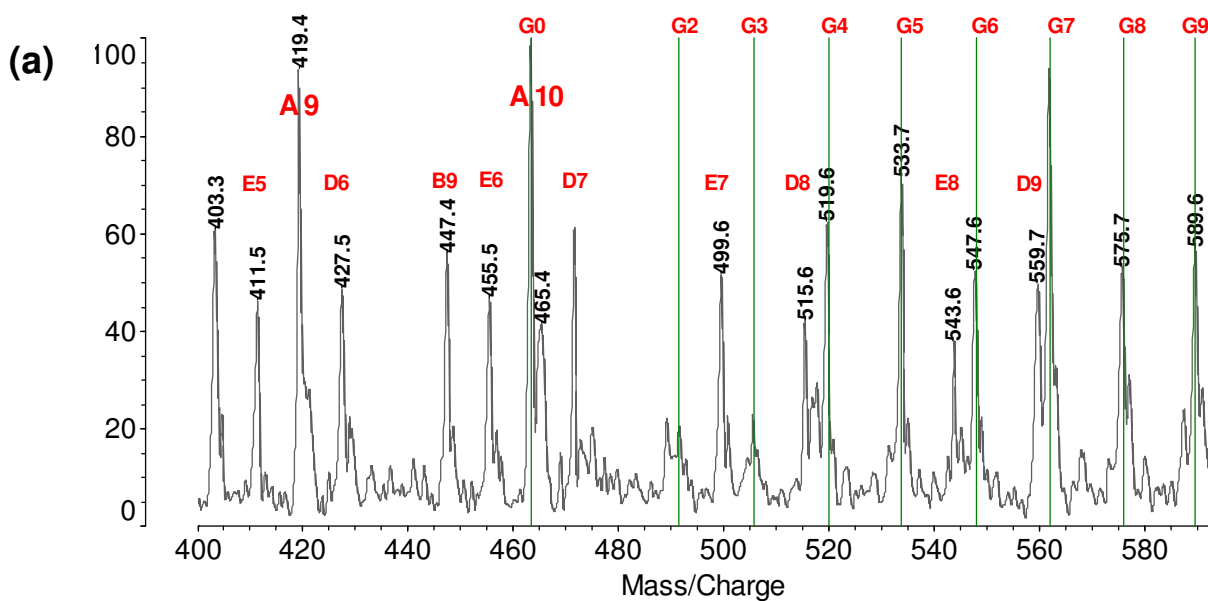


Abb. 49: Vergleich der Mutterionen der Probe Pluriol E600, die durch die Variation der selektierten Massen erhalten wurden, Massenfenster 602-604 Da (a), 605-607 Da (b), 602-607 Da (c).

In diesem Beispiel (Abb. 49) ist eine bessere Separation der Mutterionen erreicht worden als in der Modellmischung. Die Überlagerung der Fragmentspektren, die auf diese Weise entstanden sind, ist in Abb. 50 dargestellt.



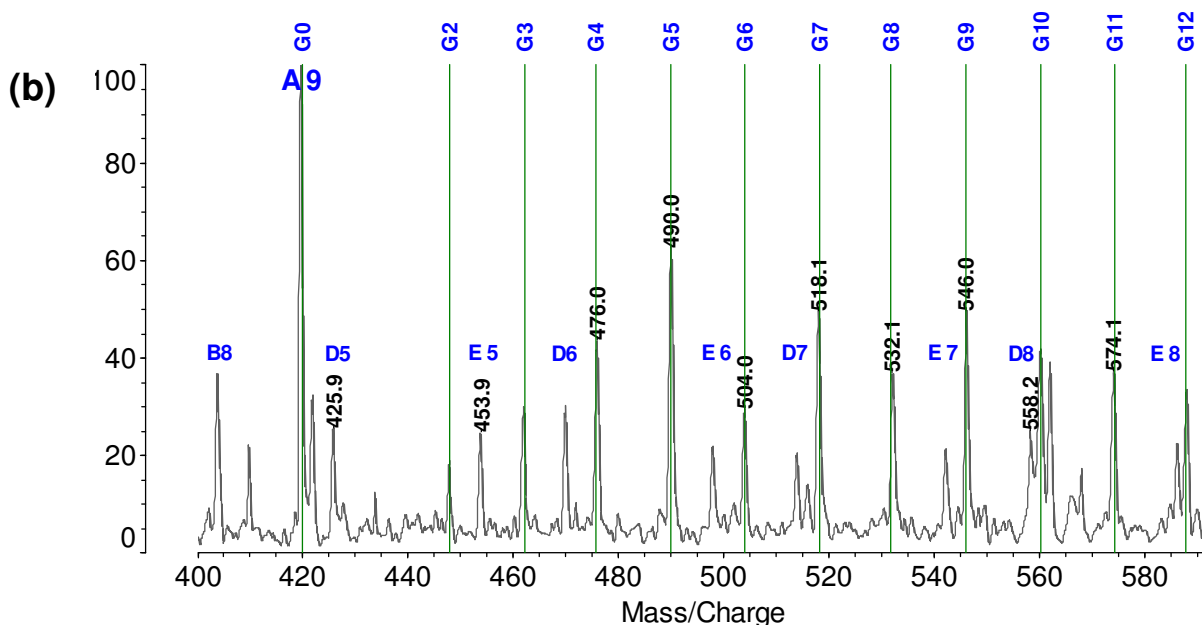


Abb. 50: Fragmentspektren der Mutterionen bei 605 Da (a) und 603 Da (b), Pluriol E600, G-Serien, Massenbereich 400-600 Da.

Die Spektren (a) und (b) in Abb. 50 sind übersichtlich. Die Interpretation der aufgenommenen Fragmentspektren ist, unter Anwendung der bereits besprochenen Regeln, lückenlos möglich.

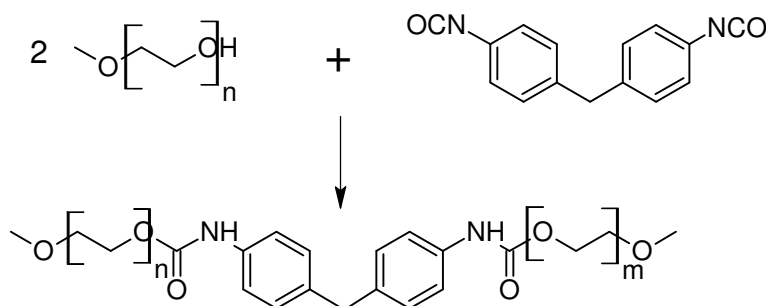
- Im Spektrum des Mutterions bei 603 Da (Abb. 42 (b)) hat das Signal G0/A9 die Form eines Dubletts und kennzeichnet das Ende des PEG-Segments und den Anfang der Alkylkette. Im Spektrum des Mutterions bei 605 Da (Abb. 42 (a)) vereinfacht sich dieses Signal zu einem Singulett und gehört zur A-Serie von PEG. Das Signal G0 entspricht hier dem Signal A10.
- Die Signale der G-Serie können einfach abgezählt werden. Das Mutterion bei 603 Da enthält demnach 13 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Das Mutterion bei 605 Da enthält zehn Kohlenstoffatome.
- Die Alkylketten haben keine Verzweigungen, da alle Signale der G-Serien beobachtet werden.

Die Selektion eines bestimmten Mutterions durch das Setzen eines engen Massenfensters bietet Vorteile gegenüber der Fragmentierung mehrerer Mutterionen in einem breiteren Massenfenster. Die erhaltenen CID-Spektren sind klarer und enthalten Informationen, die nur für eine bestimmte Struktur spezifisch sind. In solchen Experimenten muss das Massenfenster sorgfältig gesetzt werden. Es sind zwei Grenzfälle zu beachten. Ein zu eng gewähltes Massenfenster führt zu Substanzverlust und Erniedrigung der Signalintensität. Durch die Wahl eines zu breiten Massenfensters werden im Fragmentspektrum zusätzliche Signale der

benachbarten Struktur beobachtet. Die Interpretation dieser Signale kann zu falschen Schlussfolgerungen führen.

3.1.7 PEG-basierte Urethane

Die untersuchten Urethane wurden durch eine Additionsreaktion von Methoxy-PEG ($\overline{M}_w=300$ g/mol) mit 4,4'-Methylenbiphenyldiisocyanat (MDI, $M_{av}=250,3$ Da) hergestellt (Schema 7).



Schema 7: Umsetzung von MDI mit Methoxy-PEG.

Das eingesetzte Methoxy-PEG weist eine Verteilung der Kettenlängen auf, die im Produkt wieder zu finden ist. Unter Berücksichtigung der mittleren Masse des eingesetzten Methoxy-PEG wird für das Produkt eine Massenverteilung bei ca. 850 Da erwartet. Die MALDI-Spektren des Urethans und des Eduktes wurden bei gleichen Bedingungen aufgenommen wie die Fettalkoholethoxylate und sind in Abb. 51 dargestellt.

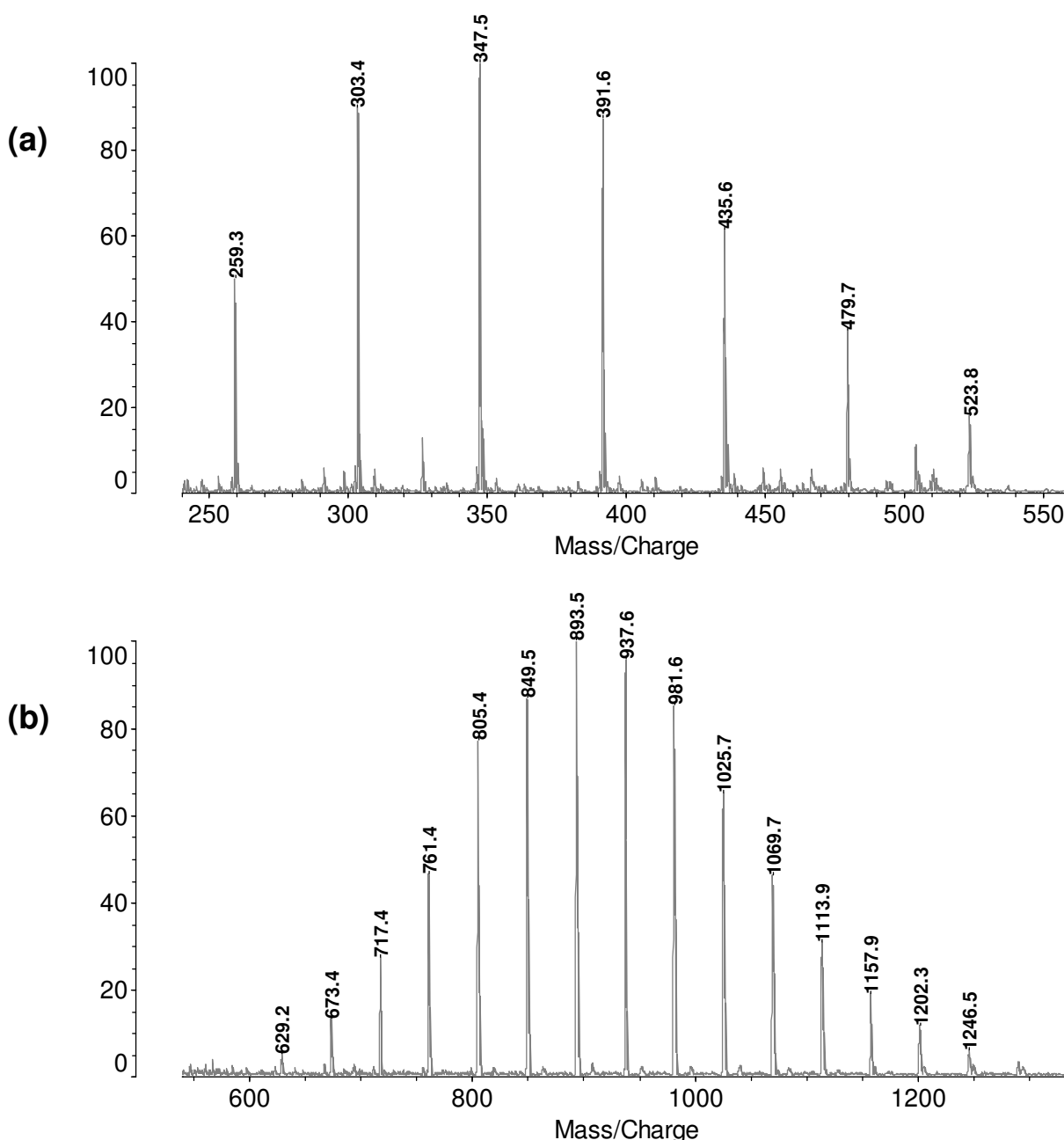


Abb. 51: MALDI-Spektren des Eduktes Methoxy-PEG (a) und des untersuchten Urethans (b).

Die Signale in Abb. 51 weisen den PEG-typischen Massenabstand von 44 Da auf. Wenn nur diese Information beachtet wird, ergibt sich z. B. für das Mutterion bei 893 Da im MALDI-Spektrum des Urethans folgende Zusammensetzung: 20 EO-Einheiten und eine Restmasse von 6 Da. Unter Berücksichtigung der Synthese kann die Zusammensetzung genauer berechnet werden: 1 MDI, 13 EO-Einheiten, 2 Methoxygruppen. Diese Berechnung liefert keine Informationen über die Verteilung der EO-Bausteine innerhalb des Moleküls. Von den Fragmentierungsexperimenten werden daher Informationen erwartet, die die Frage nach der Verteilung der einzelnen Bausteine innerhalb der Kette klären können.

In den Fragmentierungsexperimenten wurden Mutterionen bei 849 Da, 893 Da und 937 Da untersucht. Die Überlagerung der aufgenommenen Fragmentspektren ist in Abb. 52 dargestellt.

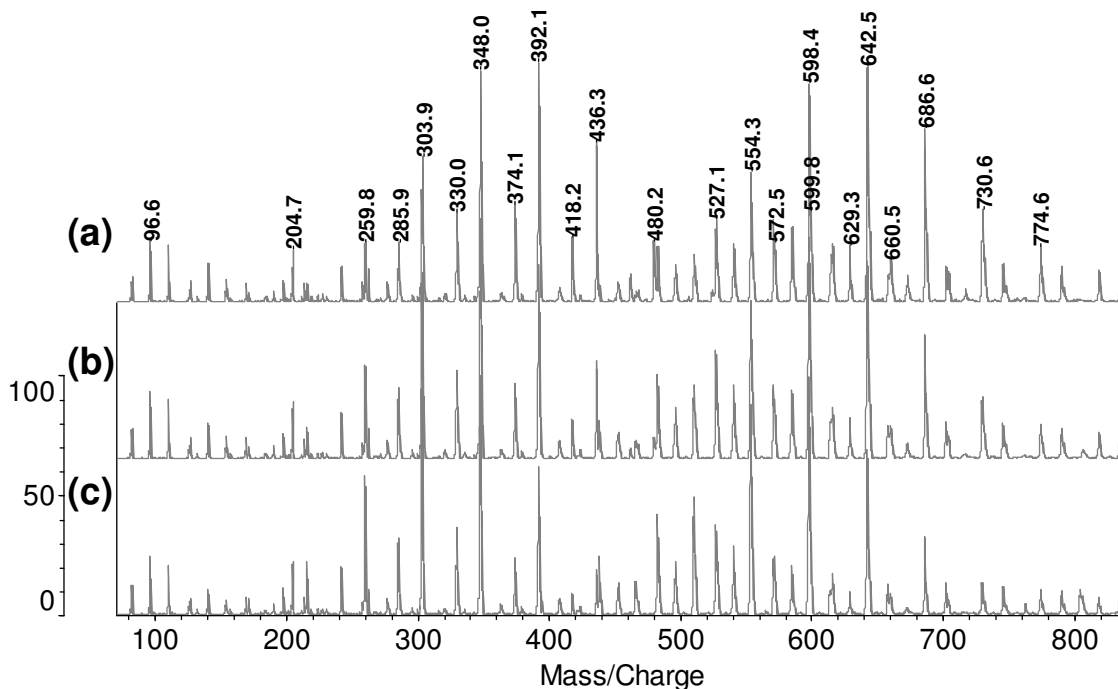


Abb. 52: Überlagerung der Fragmentspektren der Mutterionen bei 849 (c), 893 (b) und 937 Da (a), Massenbereich 70-840 Da.

Die Fragmentspektren der untersuchten Mutterionen zeigen das gleiche Fragmentmuster, unabhängig von der Masse des untersuchten Mutterions (Abb. 52). Die Signalintensität variiert leicht, die Intensitätsmaxima verlagern sich erwartungsgemäß zu höheren Massen mit steigender Masse des Mutterions. Die Interpretation der Signale erfolgt am Beispiel des Mutterions bei 893 Da.

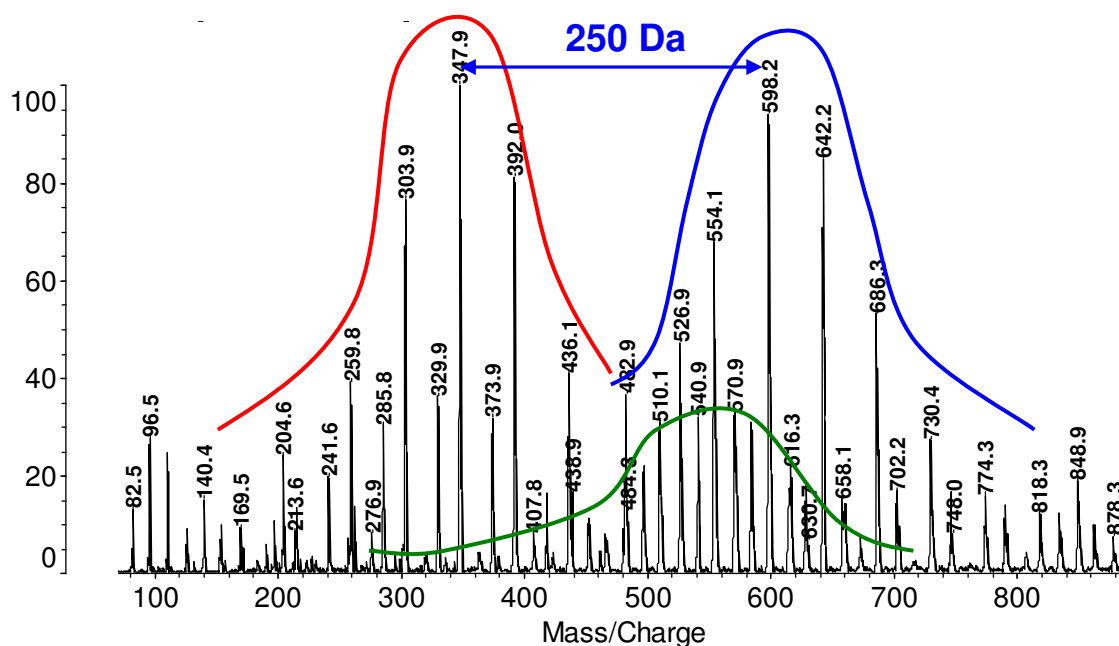


Abb. 53: Fragmentspektrum des Mutterions bei 893 Da, Massenbereich 70-890 Da.

Im Fragmentspektrum des Mutterions bei 893 Da können auf den ersten Blick drei Signalverteilungen identifiziert werden. Die zwei intensiven Verteilungen (Abb. 53, rot und blau) mit einem Masseninkrement von 44 Da und einem Abstand vom Verteilungsmaximum zum Verteilungsmaximum von 250 Da entsprechen vermutlich den Methoxy-PEG-Ketten an jeder Seite der bifunktionellen MDI-Einheit. Diese Vermutung kann durch Berechnungen bestätigt werden. Die möglichen Signalserien sind in Tab. 8 dargestellt.

Tab. 8 : Berechnung der möglichen Fragmentserien des untersuchten Urethans.

Strukturvorschläge	Massenberechnung
	<p>A-Serie = $\text{CH}_3\text{O} + \text{EO}^*n + \text{Addukt} = 31 + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>B-Serie = $\text{CH}_3 + \text{EO}^*n + \text{Addukt} = 15 + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>C-Serie = $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{EO}^*n + \text{Addukt} = 45 + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>D-Serie = $\text{CH}_3\text{O} + \text{MDI} + \text{EO}^*n + \text{Addukt} = 31 + 250 + 44,05 \cdot n + 7$</p> <p>E-Serie = $\text{CH}_3\text{O} + \text{MDI} + \text{EO}^*n + \text{O} + \text{Addukt} = 31 + 250 + 44,05 \cdot n + 16 + 7$</p> <p>F-Serie = $\text{CH}_3\text{O} + \text{MDI} + \text{EO}^*n + \text{CH}_2\text{O} + \text{Addukt} = 31 + 250 + 44,05 \cdot n + 30 + 7$</p>

Die Fragmentserien A und D, B und E sowie C und F sind komplementär. Aus vorangegangenen Untersuchungen der Tenside ist bekannt dass die Brüche der C-C-Bindungen (Serie C) nicht stark ausgeprägt sind. Die heterolytischen Bindungsbrüche führen dagegen zu intensiven Signalserien A und B. Eine vergleichbare Intensitätsverteilung wird auch für das Fragmentspektrum des untersuchten Urethans erwartet. Die genaue Zuordnung der Signale ist in Abb. 54 dargestellt.

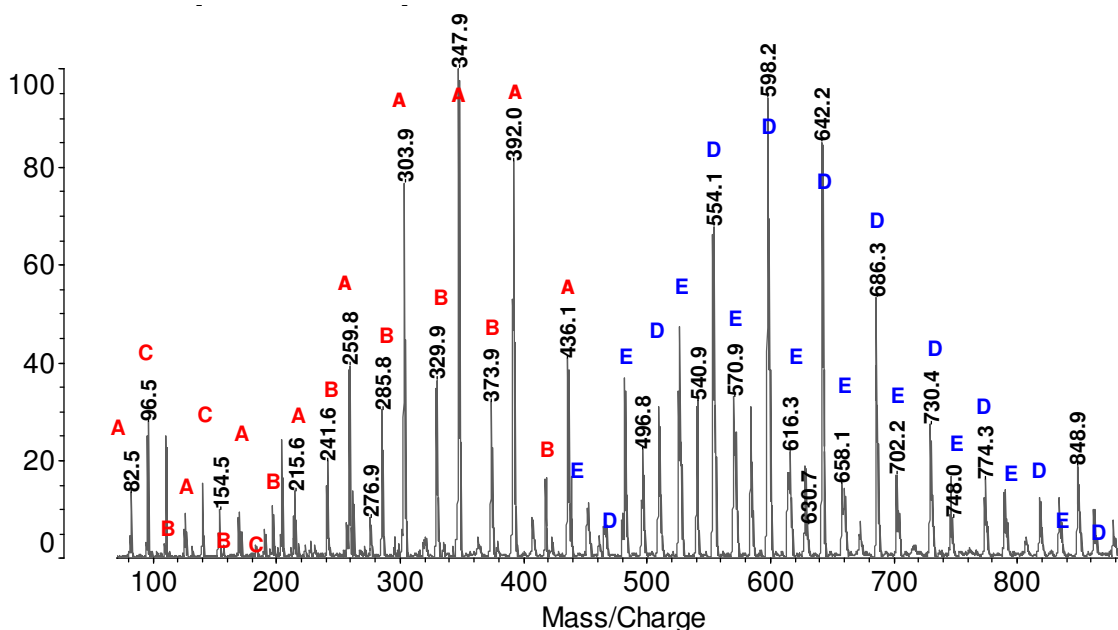


Abb. 54: Zuordnung der Signalserien im Fragmentspektrum des Mutterions bei 893 Da.

Wie erwartet, können in Abb. 54 die intensiven Signale den Serien A, B, D und E zugeordnet werden. Die A-Serie beschreibt das Fragmentmuster von reinem Methoxy-PEG. Die Anzahl der Signale dieser Serie entspricht der maximalen Anzahl der zusammenhängenden EO-Einheiten in einem Methoxy-PEG-Segment. Das erste Signal der A-Serie bei 82 Da entspricht der Struktur $\text{Me-O}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_1$, das letzte Signal dieser Serie bei 436 Da kann der Struktur $\text{Me-O}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_9$ zugeordnet werden. Die maximale Anzahl der EO-Einheiten in einem PEG-Segment beträgt also 9. Durch die Addition der Masse von MDI (250 Da) zum Signal A9 bei 436 Da ergibt sich das Signal bei 686,3 Da (D-Serie). Ausgehend von diesem Signal können bis zum Mutterion 4 EO-Einheiten (Masseninkrement 44 Da) und anschließend O-Me-Gruppe (16 Da und 15 Da) abgezählt werden. Aus dem Fragmentspektrum kann also abgeleitet werden, dass im untersuchten Mutterion insgesamt 13 EO Einheiten und eine MDI-Einheit eingebaut sind. Der höchste Polymerisationsgrad eines der PEG-Segmente liegt bei neun, die minimale Anzahl der EO-Einheiten im zweiten Segment beträgt vier. Die Methoxygruppen können als Endgruppen identifiziert werden. Diese Rechnung kann auch ausgehend vom

Mutterion bestätigt werden: Die D-Serie enthält maximal 9 EO-Einheiten, nach dem Abzug der MDI-Masse bleibt das Signal A4 bei 215 Da.

Die dritte Verteilung (in Abb. 53 grün markiert) kann durch mehrere Strukturvorschläge berechnet werden. Diese Verteilung ist in Abb. 55 vergrößert dargestellt.

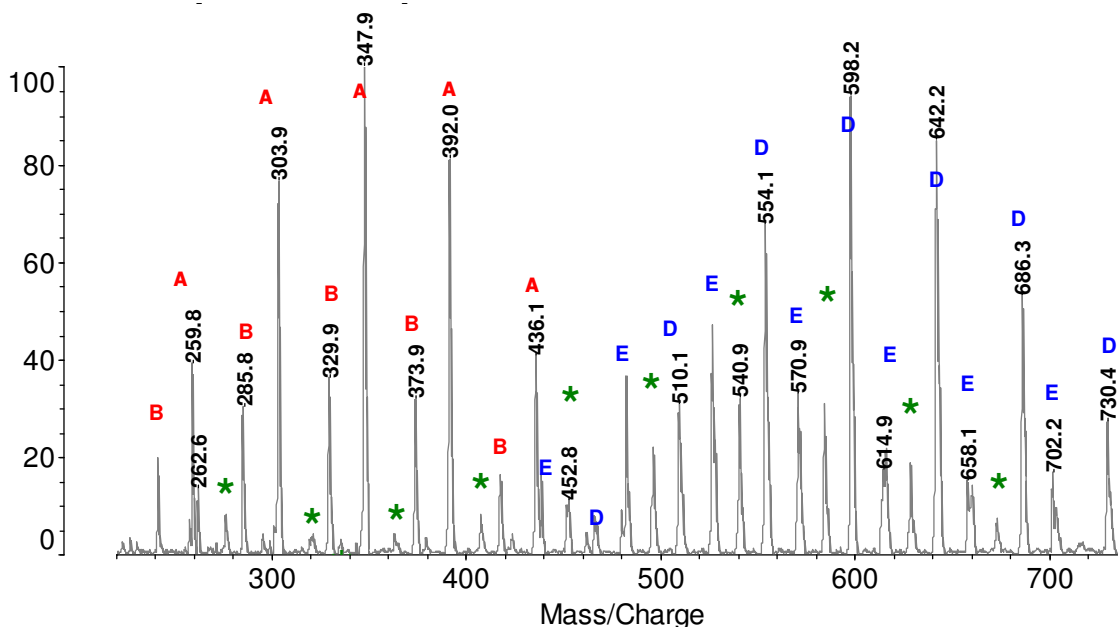


Abb. 55: Fragmentspektrum des Mutterions bei 893 Da, Massenbereich 220-740 Da.

Die noch nicht zugeordneten Signale (in Abb. 55 markiert mit *) liegen zwischen den Signalen der Serien E und D. Der Signalabstand beträgt 14 Da. Deshalb können sie rechnerisch der F-Serie zugeordnet werden (Tab. 8). Die F- und C-Serien beschreiben den gleichen Bindungsbruch und sollten deshalb beide mit gleicher Intensität zu beobachten sein, was nicht der Fall ist (vergleiche C-Serie in Abb. 54). Außerdem sollte die F-Serie, ausgehend vom Mutterion, kontinuierlich zwischen den Serien E und F bis zum Signal bei 452 Da zu verfolgen sein. Die experimentelle Serie fängt nicht beim Mutterion an, sondern bei 673 Da, und endet mit dem Signal bei 276 Da. Ausgehend von diesem Signal kann ein anderer Strukturvorschlag formuliert werden (Tab. 9).

Tabelle 9: Strukturvorschlag zur Serie mit * gekennzeichnet.

Strukturvorschlag	n	Berechnete Fragmentmasse [Da]
	0	276,2
	1	320,3
	4	452,4
	9	672,7

Die berechneten und die experimentellen Massen der betrachteten Serie stimmen gut überein. Der formulierte Strukturvorschlag kann nur unter Annahme von zwei gleichzeitigen Brüchen

verstanden werden. Wenn beide PEG-Blöcke abbrechen, entsteht die vom MDI abgeleitete Grundstruktur mit $n=0$ bei 276 Da. Bricht der kurze PEG-Block ($n=4$) ab und die Methoxyendgruppe des langen Blocks ($n=9$), so entsteht das Signal bei 673 Da. Beim Abspalten des langen Blocks und der Endgruppe des kurzen Blocks wird das Signal bei 452 Da ($n=4$) gebildet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Interpretation der anderen Serien.

Die durchgeführten Fragmentierungsuntersuchungen ermöglichen sogar ohne genaue Auswertung eine Aussage über den Funktionalisierungsgrad der untersuchten Verbindung. Im Falle des bifunktionalisierten Urethans werden deutlich zwei Maxima in den Fragmentspektren beobachtet. Bei monofunktionalisierten Tensiden gibt es dagegen nur eine durchgehende Verteilung der Signale. Im Falle des Urethans bestätigen die Signalserien A, B, D und E, dass es sich um eine bifunktionalisierte Struktur handelt. Durch die genaue Berechnung können Aussagen zu den jeweiligen Segmentlängen getroffen werden.

3.1.8 Statistische Urethane

Bei den hier untersuchten Urethanen handelt es sich um die Hartphase eines PU-Schaums, die durch Hydrolyse als aminoterminiertes Produkt gewonnen wurde.^[50] Die chemische Zusammensetzung der Probe entspricht einem Copolymer aus dem 4,4'-Methylenbiphenyldiisocyanat (MDI) und dem 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) (Abb. 56).^[82]

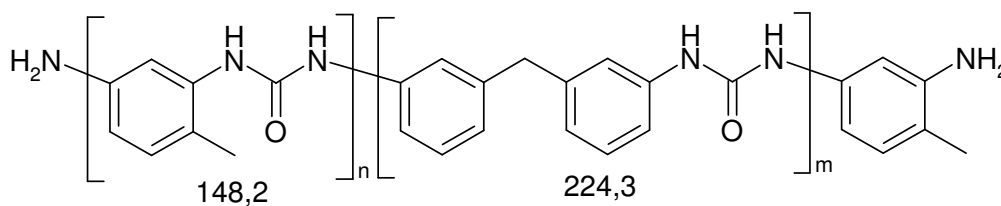


Abb. 56: Allgemeine Struktur der untersuchten Urethane.

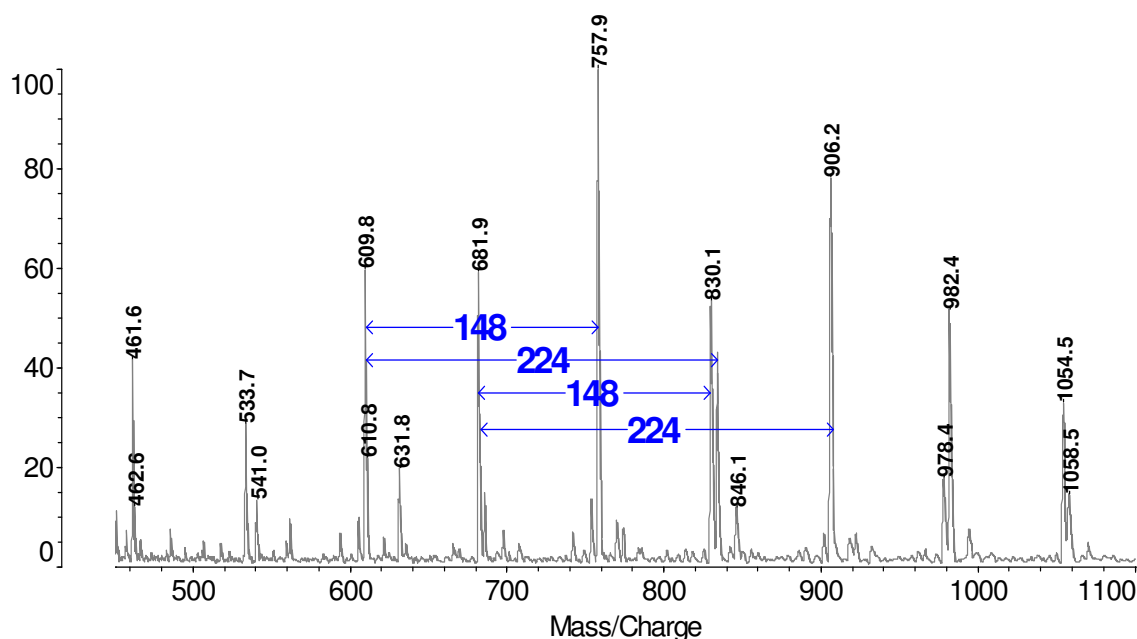
Die Untersuchungen erfolgten unter folgenden Bedingungen.

Experimentelle Bedingungen:

Stoßgas: Argon

Druck CID: $8 \cdot 10^{-6}$ mbarMatrix: Dithranol in Dioxan, 10 mg/ml, 15 μ lSalz: KCl in Wasser, 10 mg/ml, 5 μ lProbe: in DMSO, 4 mg/ml, 15 μ l

Das MALDI-Spektrum der Probe ist in Abb. 57 dargestellt.

**Abb. 57:** MALDI-Spektrum der untersuchten Urethanprobe.

Der statistische Einbau der Monomereinheiten kann im MALDI-Spektrum nachvollzogen werden (Abb. 57). Hier beobachtet man zu jedem Signal ein weiteres Signal im Abstand von 148 Da oder 224 Da. Das entspricht formal der Addition einer TDI bzw. MDI-Einheit an die wachsende Polymerkette. Die Zusammensetzung der in den CID-Experimenten untersuchten Oligomere variiert von MDI- bis zu TDI-reichen Oligomeren. Die Anzahl der jeweiligen Monomereinheiten kann aus den mittels MALDI-MS bestimmten Massen und der Molmassen der Monomerbausteine berechnet werden. Die untersuchten Oligomere sind in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10: Zusammenstellung der untersuchten Mutterionen.

m/z	Berechnete Struktur	Beschreibung
609		MDI ₂ TDI ₁
834		MDI ₃ TDI ₁
758		MDI ₂ TDI ₂
682		MDI ₁ TDI ₃
830		MDI ₁ TDI ₄

Die in Tab. 10 berechneten Strukturen geben nur eine Auskunft über die Anzahl der Monomere im Copolymer. Die Reihenfolge der einzelnen Bausteine geht aus dem MALDI-Spektrum nicht hervor. Da die Copolymerisation zufällig erfolgt, können die Monomere unterschiedliche Sequenzen entlang des Oligomers ausbilden, wobei die Gesamtmasse des Oligomers gleich bleibt. Um die Monomersequenzen zu bestimmen, wurden Fragmentierungsexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind bereits veröffentlicht worden und werden hier nur kurz vorgestellt.^[83]

Anhand der Untersuchungen, die an MDI-reichen (bei 609 Da, 834 Da) oder TDI-reichen (bei 830 Da) Oligomeren durchgeführt wurden, können spezifische Signale im Fragmentspektrum festgestellt werden, die eine aminoterminierte endständige MDI- oder TDI-Einheit kennzeichnen (Abb. 58).

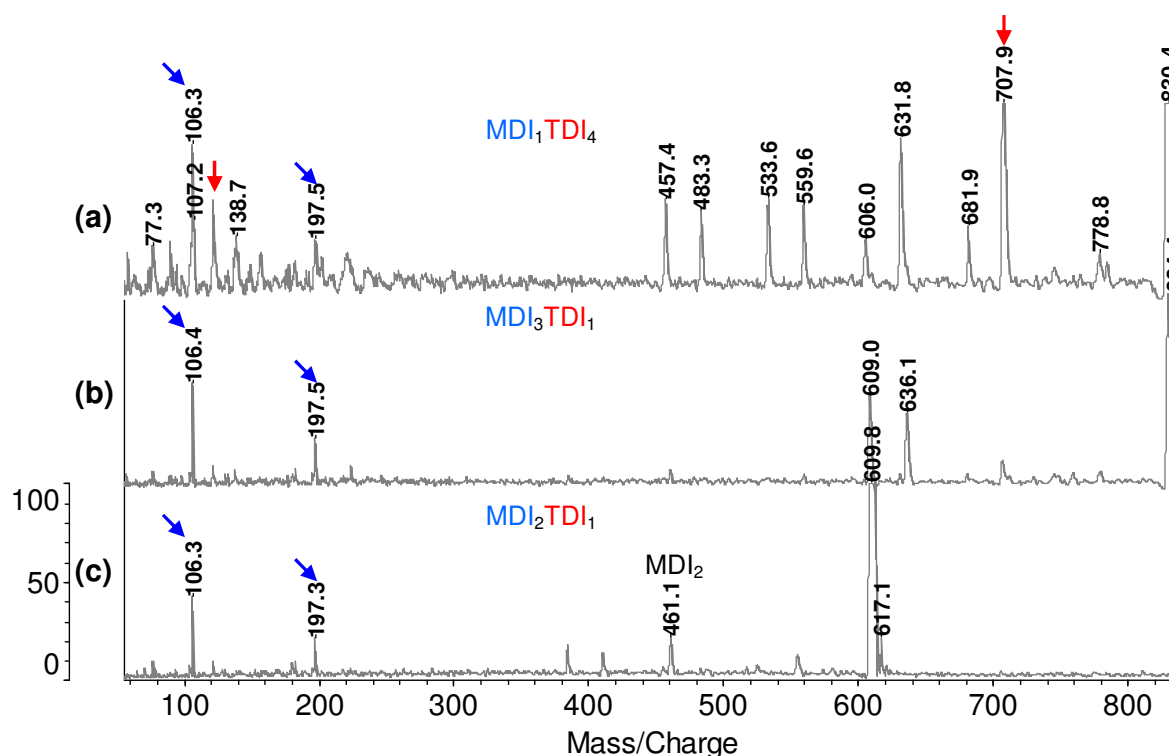


Abb. 58: Fragmentspektren der Mutterionen bei 609 Da (MDI_2TDI_1) (c), 834 Da (MDI_3TDI_1) (b), 830 Da (MDI_1TDI_4) (a).

Die markierten Signale in Abb. 58 sind charakteristisch für die Endgruppen. Das Signal bei ca. 106 Da kann sowohl aus MDI als auch aus TDI generiert werden, das Signal bei 197 Da ist charakteristisch für MDI, das Signal bei 121 Da kennzeichnet TDI. Komplementär wird die Abspaltung von 121 Da vom Mutterion beobachtet. Ein weiteres wichtiges Signal befindet sich bei 461 Da, dieses Signal beschreibt ein endständiges MDI-Dimer. Die Strukturvorschläge zu diesen Fragmenten sind in Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11: Charakteristische Fragmentensignale der aminoterminierten Endgruppen MDI und TDI.

m/z	Zugeordnete Struktur
106	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left\{ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \right\}^+$ MDI-Ende </div> <div style="text-align: center;"> $\left\{ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \right\}^+$ TDI-Ende </div> </div>
121	$\left\{ \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \right\}^+$
197	$\left\{ \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \right\}^+$
461	$\left\{ \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right\} \text{K}^+$

Das Fragmentspektrum wird durch die Brüche in der Urethan-Einheit zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gebildet, wobei Serien mit einem Massenabstand entsprechend TDI oder MDI gebildet werden können. Da die Fragmente nicht nur bei niedrigen Massen, sondern auch bei höheren Massen bis zum Mutterion beobachtet werden und deren Intensität vergleichbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Einfachbrüche handelt. Die Fragmente können interpretiert werden, die Zuordnung für die untersuchten Mutterionen ist in Abb. 59 dargestellt.

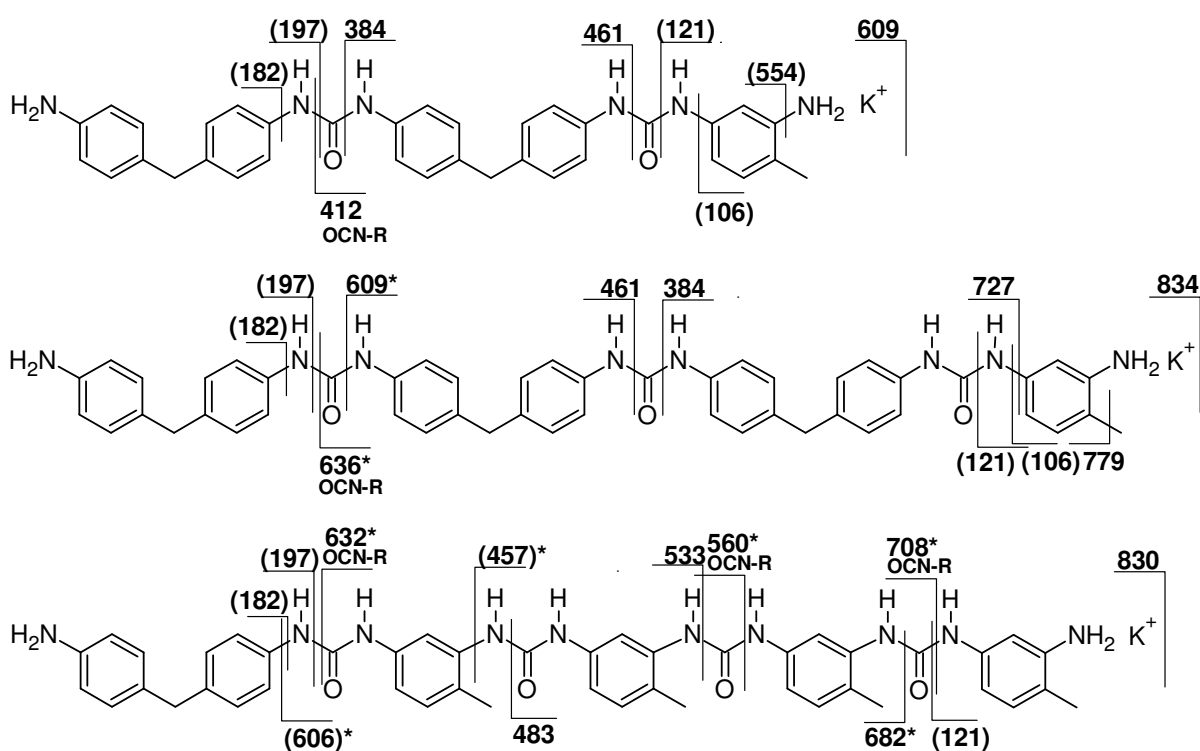


Abb. 59: Fragmentzuordnung der untersuchten Mutterionen, () adduktfrei, *begleitet durch H-Umlagerung.

Die Sequenzanalyse wird am Copolymer bei 758 Da vorgestellt. Dieses Mutterion enthält zwei MDI- und zwei TDI-Einheiten. Die Reihenfolge der Einheiten könnte wie folgt aussehen: MDI-MDI-TDI-TDI, MDI-TDI-MDI-TDI, MDI-TDI-TDI-MDI, TDI-MDI-MDI-TDI. Das Fragmentspektrum ist in Abb. 60 dargestellt.

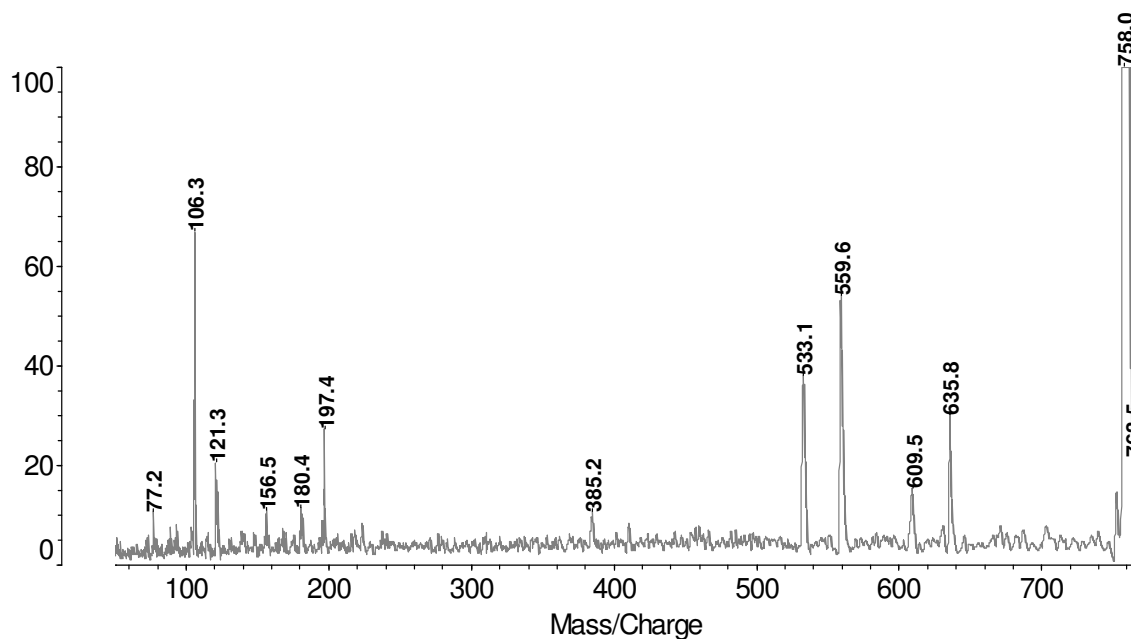


Abb. 60: Fragmentspektrum des Mutterions bei 758 Da (MDI_2TDI_2).

Die bereits besprochenen Signale bei 106 Da, 121 Da, 197 Da weisen auf eine endständige MDI- und eine endständige TDI-Einheit hin. Dadurch werden die vier möglichen Strukturvorschläge für das Oligomer bei 758 Da auf zwei Sequenzen mit gemischten Endgruppen vereinfacht: MDI-MDI-TDI-TDI, MDI-TDI-MDI-TDI. Um die erste Struktur zu bestätigen, müsste im Fragmentspektrum des untersuchten Tetramers das Signal bei 461 Da zu beobachten sein, das eine dimere endständige MDI-Struktur kennzeichnet. In Abb. 61 ist der relevante Massenbereich vergrößert dargestellt.

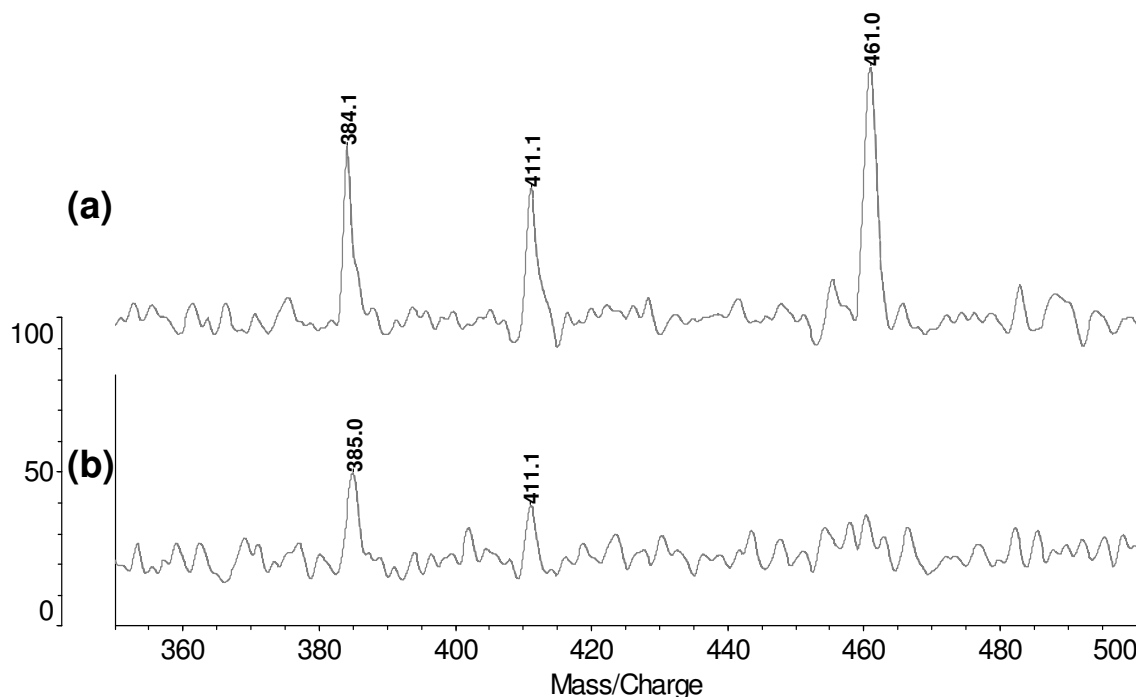


Abb. 61: Überlagerung der Fragmentspektren des Mutterionen bei 758 Da (b) und bei 609 Da (a), Massenbereich 350-500 Da.

Das Fragmentspektrum des Tetramers bei 578 Da (Abb. 61 (b)) wird mit dem Fragmentspektrum des Trimers bei 609 Da (Abb. 61 (a)) verglichen. Das Signal bei 461 Da fehlt im Fragmentspektrum des Tetramers. Dieses Signal kennzeichnet eine endständige dimere MDI-Struktur. Für die Interpretation der Reihenfolge der Einheiten im Tetramer bedeutet das, dass die Struktur MDI-MDI-TDI-TDI ausgeschlossen werden kann. Die Reihenfolge der Monomere im Mutterion bei 758 Da ist somit MDI-TDI-MDI-TDI.

Die Strukturvorschläge zu den erhaltenen Fragmentensignalen des Mutterions mit der Sequenz MDI-TDI-MDI-TDI sind in Abb. 62 dargestellt.

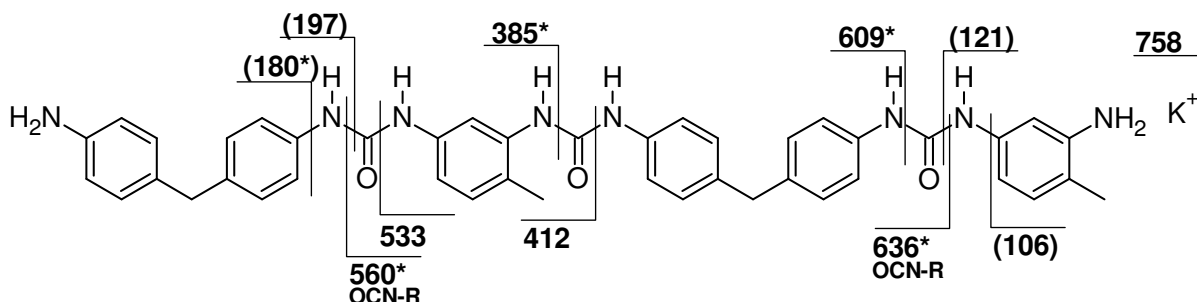


Abb. 62: Zuordnung der Fragmentensignale des untersuchten Tetramers bei 758 Da, () adduktfrei, * begleitet durch H-Umlagerung.

Am Beispiel der MDI-TDI-Copolymere ist gezeigt worden, dass durch eine systematische Vorgehensweise die Reihenfolge der Monomerbausteine in Copolymeren analysiert werden kann.

3.1.9 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen an Polymeren mit Heteroatomen ermöglichen eine detaillierte Einsicht in den Aufbau der Polymerketten. Es konnte ein Zusammenhang zwischen dem Aufbau des Fragmentspektrums und der inneren Struktur der Polymere gefunden werden. Die Intensitätsverteilung der Fragmentensignale eines unfunktionalisierten Moleküls wie PEG unterscheidet sich von den Fragmentspektren seiner Derivate. Polymere mit großen Endgruppen wie Fettalkoholethoxylate oder mit unterschiedlich aufgebauten Segmenten wie MeO(EO)-MDI-(EO)-OMe bilden charakteristische Fragmentmuster, die auf den ersten Blick eine Einschätzung der Struktur erlauben. Die genaue Auswertung ermöglicht dann Aussagen über die Anzahl und Art der Wiederholungseinheiten und der Endgruppen. Die Alkyl-Endgruppen der Tenside konnten in Hinsicht auf die Verzweigungsstellen zum großen Teil erfolgreich charakterisiert werden. Die Ethylenoxid-Verteilung der Seitenketten des bifunktionalisierten MDIs konnte genau beschrieben werden. Auch der zufällige Monomereinbau in statistischen MDI-TDI-Copolymeren konnte nachvollzogen werden. Polymere mit verschiedenen Architekturen wie lineares PEG und zyklische Kronenether konnten durch Fragmentierungsexperimente unterschieden werden. Diese Experimente lieferten zusätzliche wertvolle Information über die grundlegende Frage nach der Möglichkeit der Mehrfachbrüche, die zur Interpretation der Fragmentspektren notwendig ist. Am Beispiel des Kronenethers ist gezeigt worden, dass eine Polymerkette durch die Kollision mit Stoßgas in mehr als zwei Bruchstücke zerfallen kann. Wenn die Mehrfachbrüche dominieren, wird ein charakteristisches Muster im Fragmentspektrum erhalten: Die intensivsten Signale befinden sich im Bereich der Massen der Mono- und Dimere. Andere Signale, die durch Einfachbrüche erhalten worden sind und sich im höhermolekularen Bereich befinden, haben dagegen nur eine geringe Intensität. Diese Information muss bei der Interpretation der Fragmentspektren stets berücksichtigt werden.

3.2 Untersuchung von Polykohlenwasserstoffen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Fragmentierungsuntersuchungen von Polymeren ohne Heteroatome vorgestellt. Dazu zählen Polystyrol (PS), Poly(*p*-methylstyrol) (PpmS), das Blockcopolymer PS-*b*-PpmS, Polyisopren (PI) und das Blockcopolymer PS-*b*-PI. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt hier auf der Erkennung blockartiger Strukturen mittels HE-CID-Fragmentierung.

3.2.1 Polystyrol

Das Fragmentierungsverhalten des Polystyrols (PS) wurde an engverteilten Polymerstandards untersucht. Diese weisen *sec*-Butyl und Wasserstoff als Endgruppen auf. Die CID-Experimente erfolgten in Anlehnung an die DIN 55674 unter folgenden Bedingungen.^[20]

Experimentelle Bedingungen:

Stoßgas: Helium oder Argon

Druck CID: $1 \cdot 10^{-5}$ mbar

Matrix: Dithranol in Dioxan, 10 mg/ml, 15 µl

Salz: CuCl (Bodensatz) oder AgNO₃ in Ethanol, 0,1 mol/l, 5 µl

Probe: in Dioxan, 4 mg/ml, 15 µl

Die Fragmentierungsexperimente erfolgten an Mutterionen im Massenbereich von 400 Da bis 2000 Da. Diese Mutterionen entsprechen rechnerisch den Metalladdukten der Polystyrolketten mit Polymerisationsgraden von drei bis 16 und einer Butylendgruppe.

Um die Fragmentierungsbedingungen zu optimieren, wurden in Vorversuchen die Stoßgase (Helium oder Argon) sowie die Adduktbildner (Cu oder Ag) variiert. Durch die Variation des Stoßgases wurden keine signifikanten Veränderungen im Fragmentierungsverhalten beobachtet. Diese Beobachtung ist am Beispiel der Fragmentspektren des Mutterions bei 537 Da (Cu-Addukt) verdeutlicht (Abb. 63). Weitere Untersuchungen erfolgten mit Argon als Stoßgas.

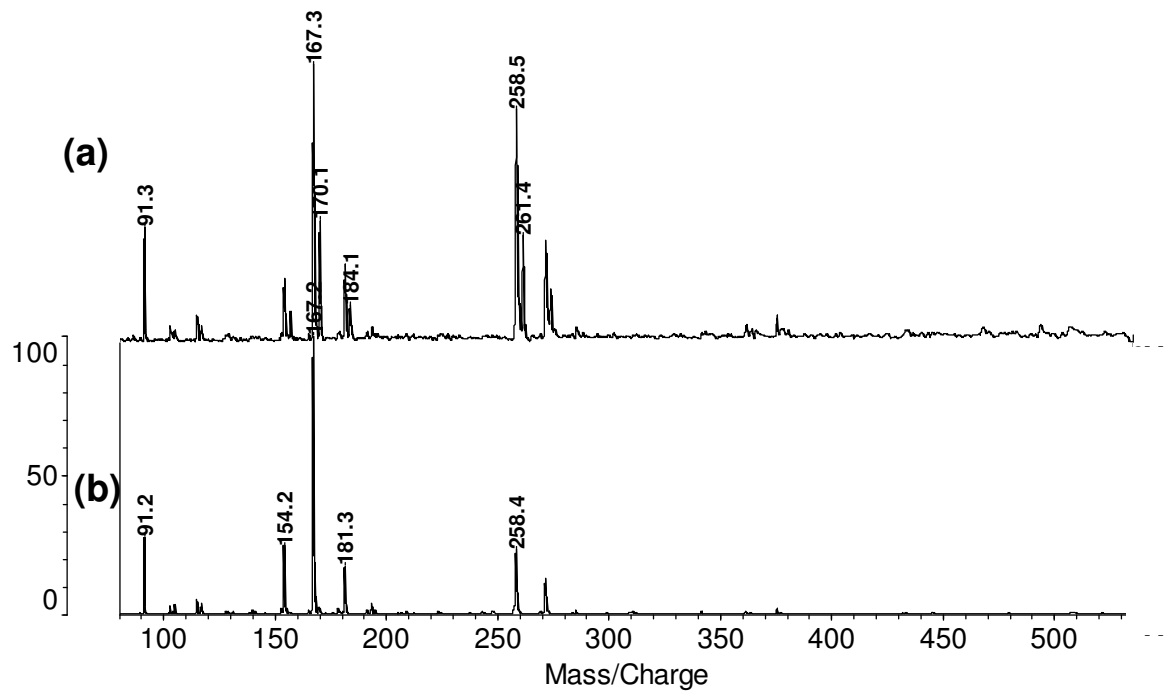


Abb. 63: Fragmentspektrum des Mutterions bei 537 Da, Cu⁺-Addukt, Stoßgase Argon (a) und Helium (b).

Durch den Ersatz des Kupfers durch Silber als Adduktbildner werden qualitativ bessere MALDI-Spektren erhalten (Abb. 64).

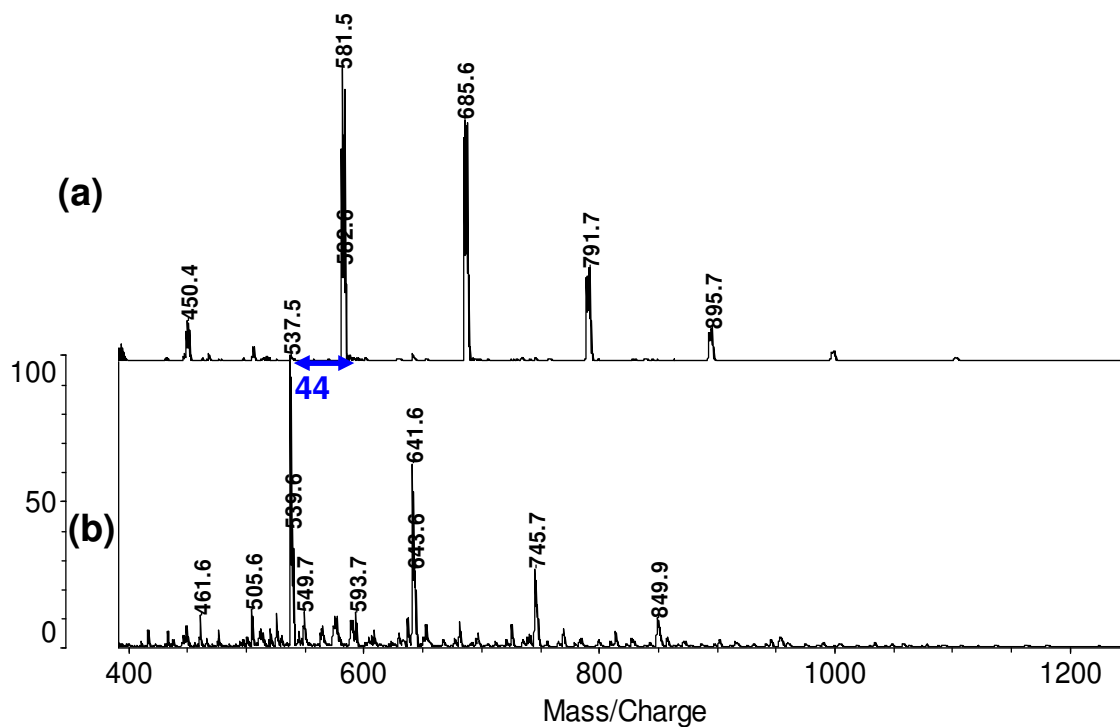


Abb. 64: MALDI-Spektren des PS-Standards 484 (PSS), Adduktbildner Ag (a) und Cu (b).

Die PS-Signale in Abb. 64 sind um 44 Da gegeneinander verschoben. Die Verschiebung entspricht der Massendifferenz zwischen Cu (63/65 Da) und Ag (107/109 Da). Im Cu-Adduktspektrum (Abb. 64 (b)) sind neben den PS-Signalen Verunreinigungen zu beobachten. Aufgrund der undefinierten Kupferkonzentration in der Lösung sind diese vermutlich auf Cu-Dithranol-Addukte zurückzuführen.

Der Vergleich der Fragmentspektren unter Variation der Adduktbildner ist am Beispiel der Mutterionen bei 537 Da (Cu^+ -Addukt) und bei 580 Da (Ag^+ -Addukt) dargestellt (Abb. 57).

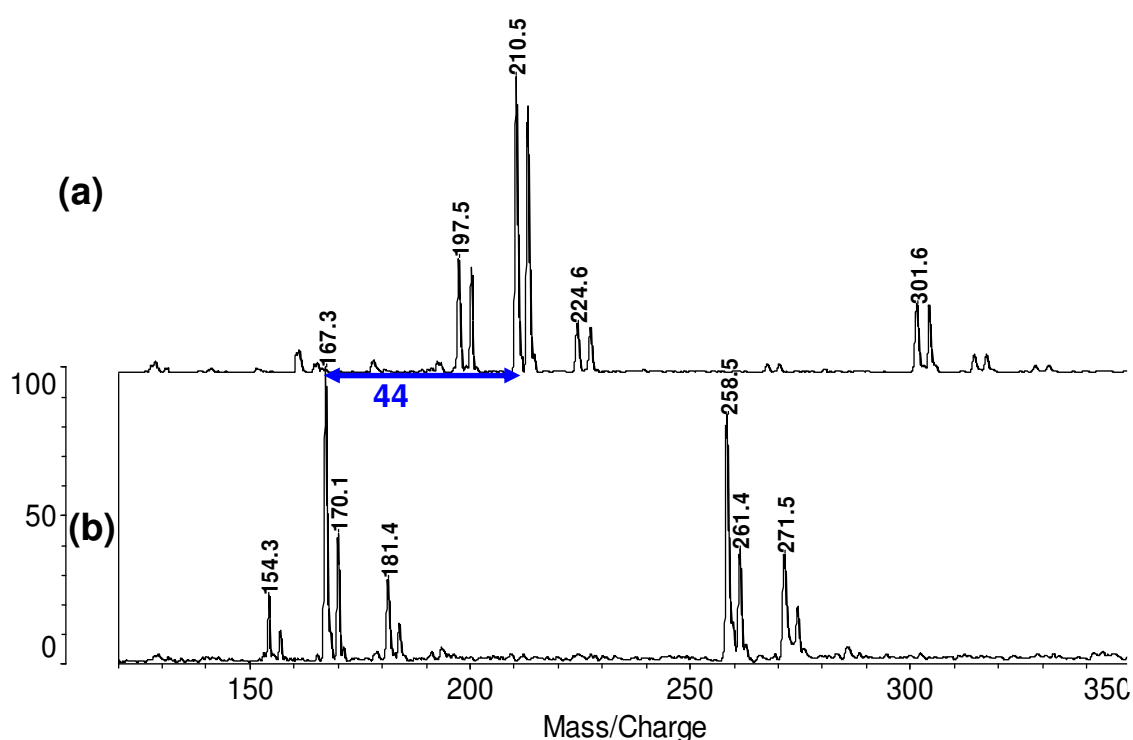


Abb. 65: PS-Fragmentspektren der Ag^+ -Addukte (a) und Cu^+ -Addukte (b), Massenbereich 120-350 Da.

Die erhaltenen Fragmentmuster sind in beiden Abb. 52 (a) und 52 (b) gleich. Die Signale sind lediglich um 44 Da gegeneinander verschoben. Durch den Austausch der Adduktbildner entstehen also keine neuen Fragmente. Deshalb wird bei weiteren Untersuchungen des Polystyrols und Poly(*p*-methylstyrols) die definierte Ag^+ -Lösung in der Probenvorbereitung verwendet. Die bereits aufgenommenen Cu-Adduktspektren werden zur Verifizierung der Signalzuordnung anhand der Isotopenmuster verwendet.

Die Fragmentspektren der Mutterionen bei 581 Da, 999 Da, 1312 Da, und 1833 Da werden genauer betrachtet. In Abb. 66 ist der Massenbereich unter 580 Da dargestellt.

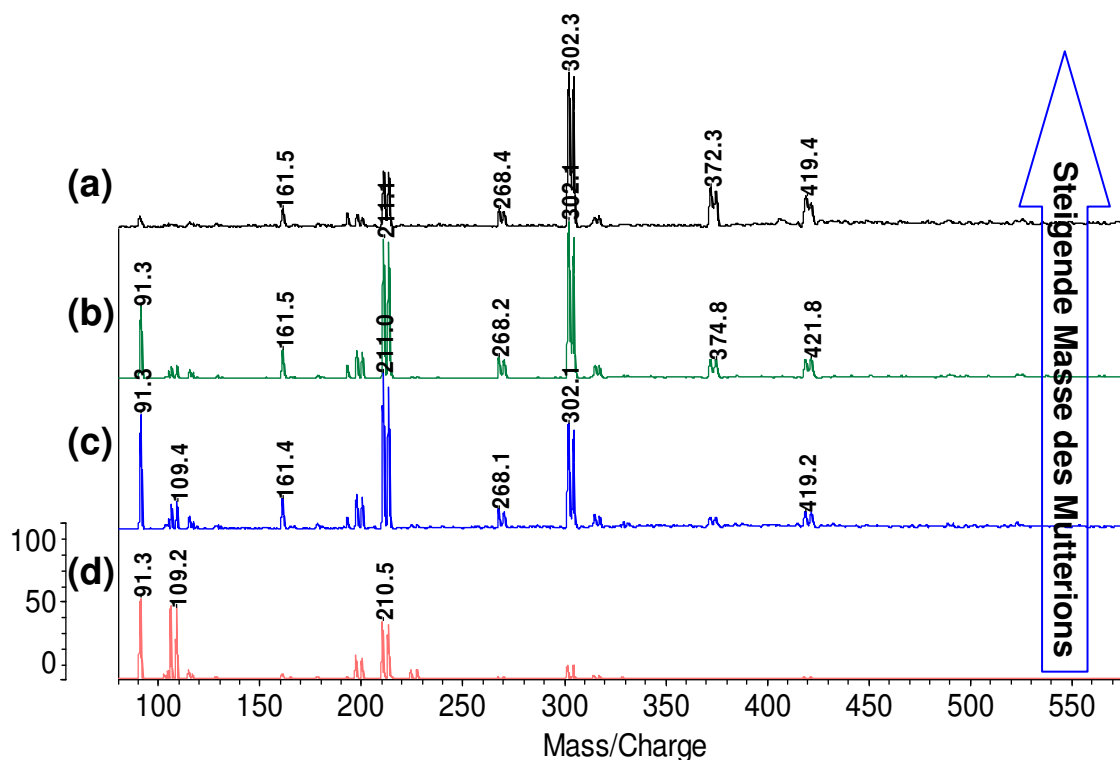


Abb. 66: Ausschnitte aus Fragmentspektren von PS, Mutterionen bei 501 Da (d), 999 Da (c), 1312 Da (b), und 1833 Da (a), Massenbereich unter 580 Da.

Im Massenbereich unter 580 Da werden starke Fragmentensignale beobachtet. Die Intensität der Signale verlagert sich mit steigender Masse des Mutterions zu höheren Massen. In den Abb. 67-69 sind die Ausschnitte der Fragmentspektren im Massenbereich bis 1800 Da dargestellt.

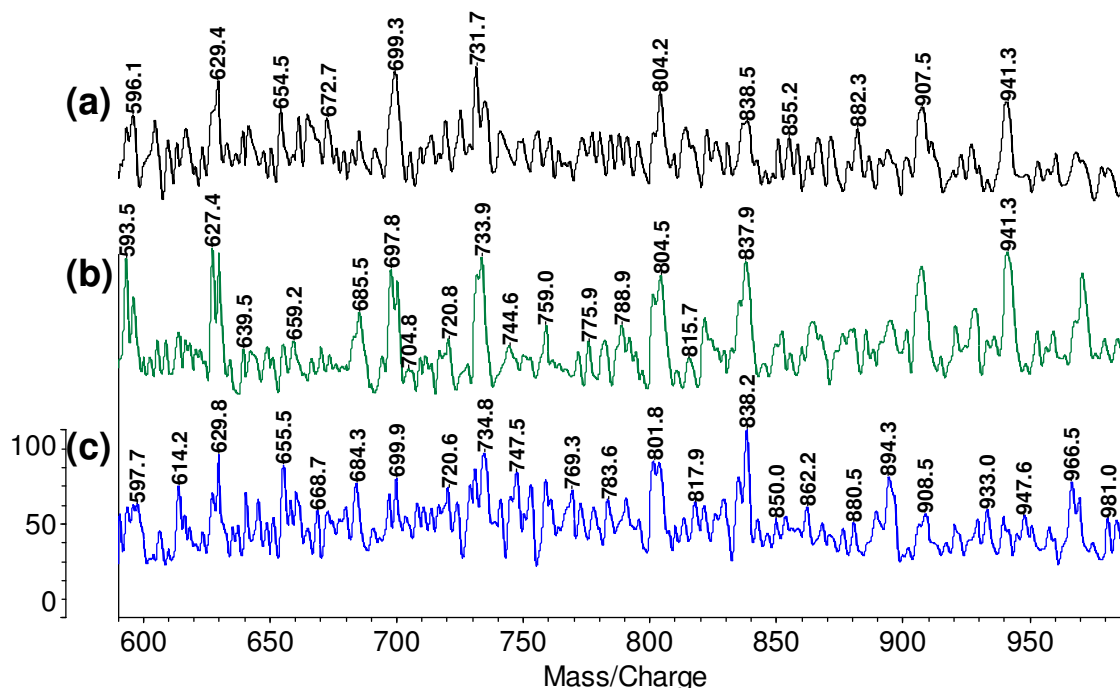


Abb. 67: Ausschnitte aus Fragmentspektren von PS, Mutterionen bei 999 Da (c), 1312 Da (b), und 1833 Da (a), Massenbereich 580-1000 Da.

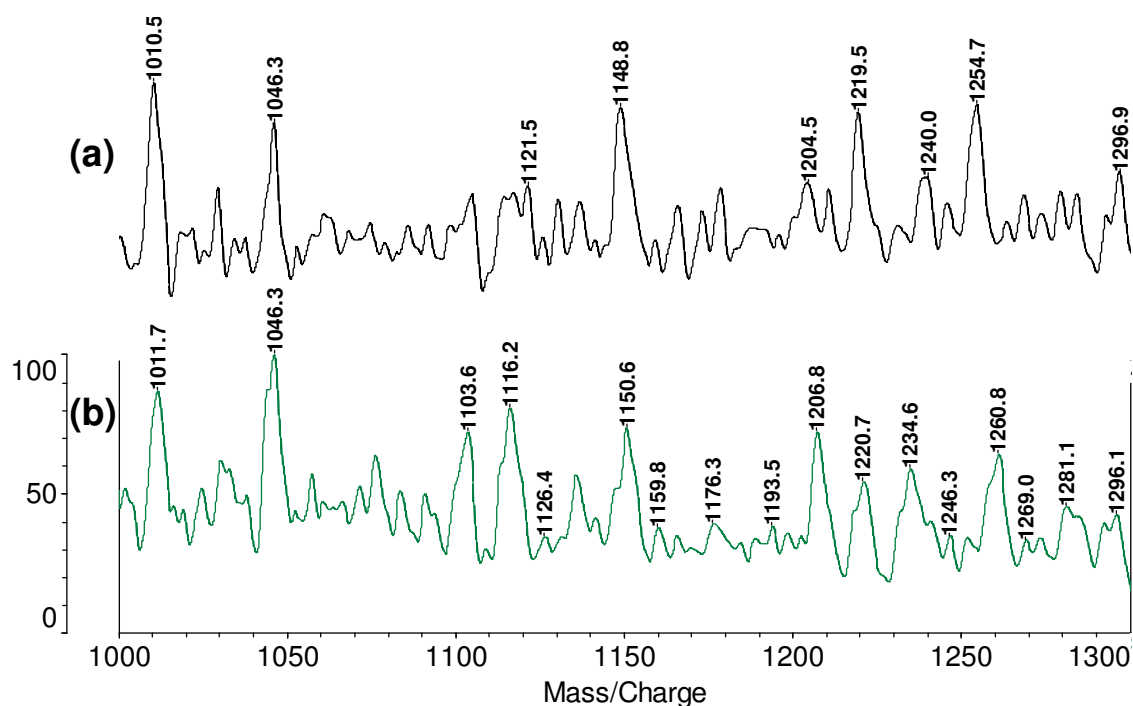


Abb. 68: Ausschnitte aus Fragmentspektren von PS, Mutterionen bei 1312 Da (b), und 1833 Da (a), Massenbereich 1000-1330 Da.

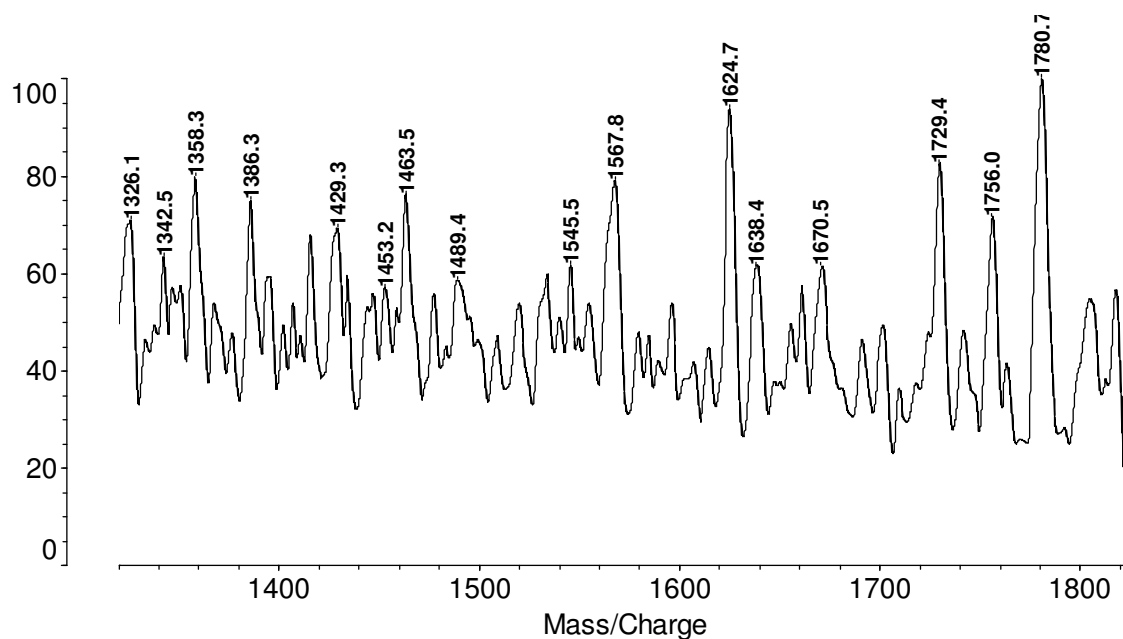


Abb. 69: Ausschnitte aus dem Fragmentspektrum des Mutterions bei 1833 Da, Massenbereich 1300-1800 Da.

Im Massenbereich zwischen 580 und 1800 Da verschlechtert sich das Signal/Rauschen-Verhältnis. In CID-Experimenten mit Polystyrol wird die Bildung der niedermolekularen Fragmente bevorzugt. Diese Beobachtung zeigt die begrenzte Anwendung der Fragmentierungsexperimente für Polystyrol. Anhand der Fragmentsignale allein sind verschiedene Kettenlängen nicht unterscheidbar, da nur die niedermolekularen Fragmente

intensiv und die höhermolekularen Fragmentensignale schwer zu identifizieren sind. Die gesamte Intensität der Fragmentensignale sinkt mit steigender Masse des Mutterions. Bei Mutterionen über 2000 Da sind nur qualitativ schlechte Fragmentspektren zugänglich (Abb. 70).

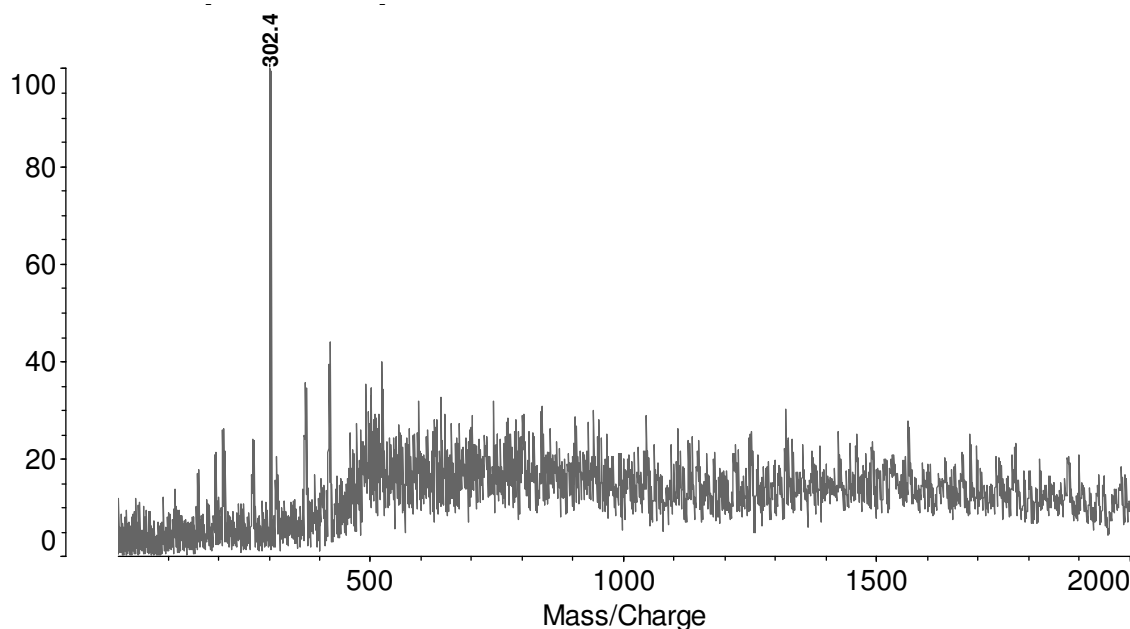
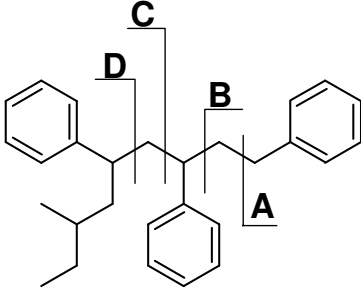


Abb. 70: Fragmentspektrum des Mutterions bei 2146 Da.

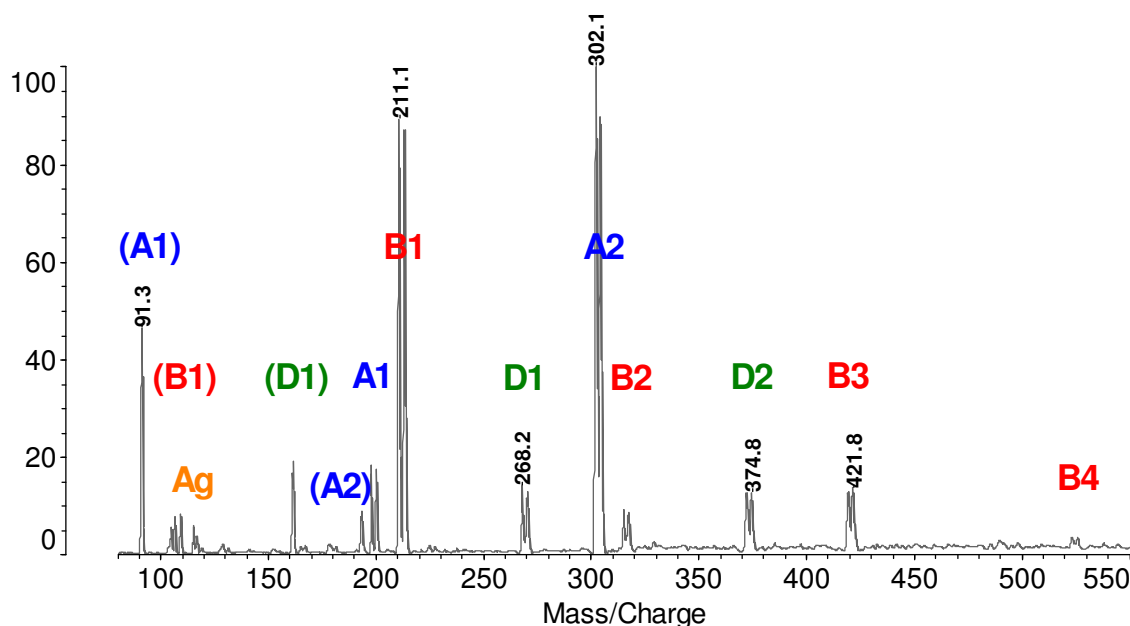
Diese Beobachtungen sind mit Literaturspektren vergleichbar.^{[62] [66]} Obwohl ein anderer Gerätetyp (oa-TOF, Kollisionsenergien 150 eV und 800 eV, Stoßgase Argon und Xenon) verwendet wurde, liefern alle Untersuchungen ähnliche Ergebnisse: Es werden bevorzugt niedermolekulare Fragmente beobachtet.

Theoretisch betrachtet können vier Fragmentserien durch Brüche im Rückgrat entstehen: zwei Serien unter Erhalt der Butylendgruppe (C und D) und zwei Serien mit Wasserstoff als Endgruppe (A und B) (Tab. 12).

Tabelle 12: Berechnete Fragmentserien von PS.

Struktur	Massenberechnung
	A-Serie = $H + \text{Styrol}^*n - \text{CH}_2 + \text{Addukt} =$ $1 + 104,1 \cdot n - 14 + 107/109$
	B-Serie = $H + \text{Styrol}^*n + \text{Addukt} =$ $1 + 104,1 \cdot n + 107/109$
	C-Serie = $\text{Butyl} + \text{Styrol}^*n + \text{CH}_2 + \text{Addukt} =$ $57 + 104,1 \cdot n + 14 + 107/109$
	D-Serie = $\text{Butyl} + \text{Styrol}^*n + \text{Addukt} =$ $57 + 104,1 \cdot n + 107/109$

In den Fragmentenspektren können die Signale der Serien A, B und D als Metalladdukte identifiziert werden. Die Signale dieser Serien erscheinen unabhängig vom Adduktbildner als Dubletts, da es sowohl bei Silber als auch bei Kupfer zwei Isotope gibt. Die Zuordnung dieser Serien ist in Abb. 71 exemplarisch am Mutterion bei 1312 Da (Ag-Addukt) im Massenbereich 80-550 Da dargestellt.

**Abb. 71:** Zuordnung der Fragmentserien des Polystyrols, Mutterion bei 1312 Da, Ag-Addukt.

Außer den Metalladdukten der Serien A, B und D wurden in Abb. 71 die adduktfreien Signale zugeordnet. Es handelt sich um (A1) bei 91 Da und (A2) bei 193 Da, (B1) bei 105 Da und (D1) bei 161 Da. Das Signal (A1) entspricht dem Tropyliumion. Durch die Addition einer Styrolenheit zu (A1) wird rechnerisch (A2) erhalten. Bei den Signalen (B1) und (D1) handelt

es sich um eine endständige Styroleinheit mit Wasserstoff (B1) und Butylrest (D1) als Endgruppen.

Auffallend ist die stark erhöhte Intensität der Signale B1 und A2 im Vergleich zu anderen Signalen. Vermutlich werden die zwei endständigen Styroleinheiten aufgrund der Raumstruktur bei der Anlagerung der Addukte bevorzugt. Die gebildeten Komplexe beeinflussen dann vermutlich die Abspaltung dieser Einheiten. Die räumliche Zugänglichkeit der endständigen Styroleinheiten wird exemplarisch am Polystyrol-Pentamer in Abb. 72 dargestellt.

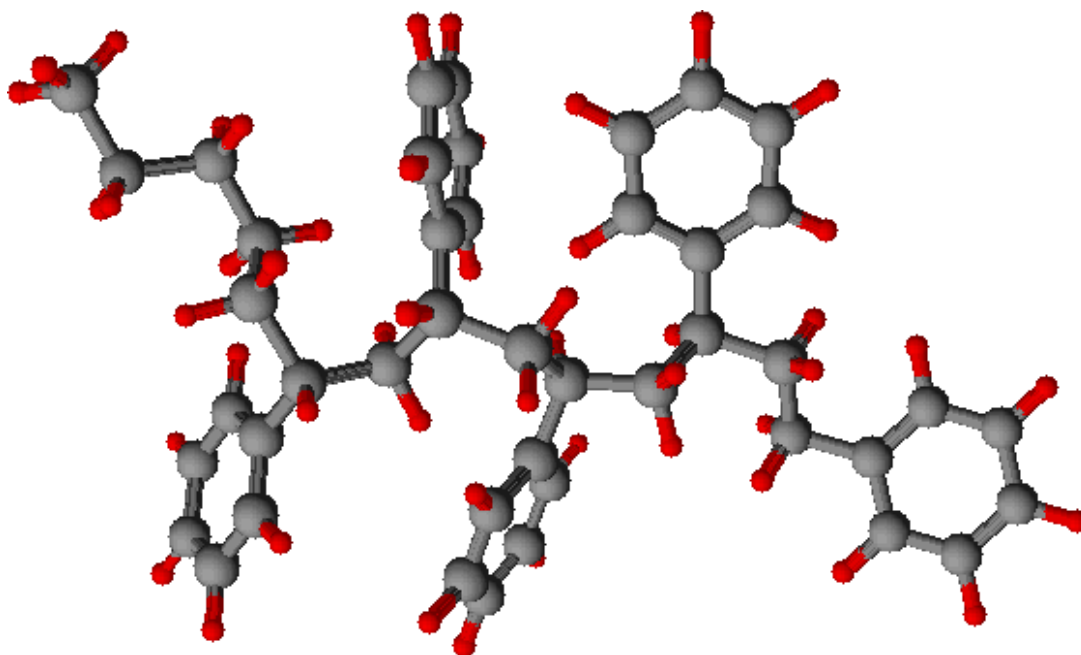


Abb. 72: 3D-Simulation der räumlichen Struktur von PS ($n=5$), ACDLABS 12.0 3D Viewer.

Im niedermolekularen Fragmentbereich der Mutterionen mit niedrigen Massen sind weitere Signale mit geringer Intensität zu beobachten, die Hinweise auf Mehrfachbrüche liefern und bisher nicht diskutiert worden sind. Es handelt sich um Signale bei 117 Da, 181/183 Da in Cu-Adduktspektren bzw. 225/227 Da in Ag-Adduktspektren. In Abb. 73 sind Fragmentspektren der Cu- und Ag-Addukte, die bi- bzw. monoisotopisch aufgenommen worden sind, dargestellt.

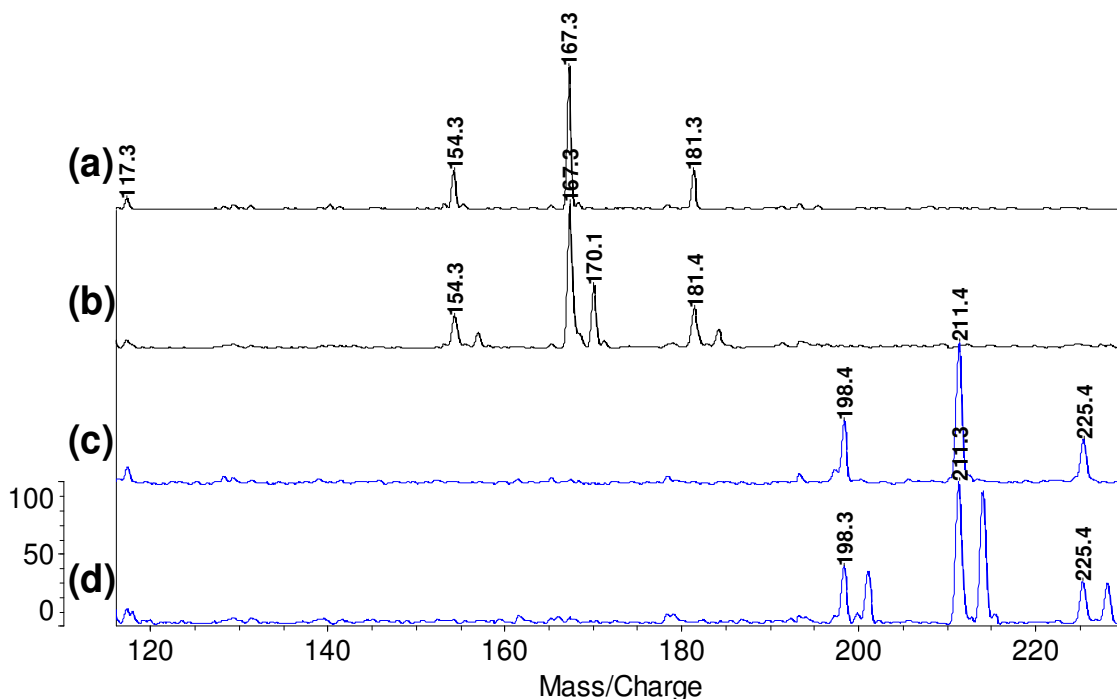
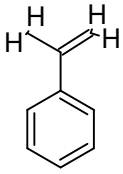
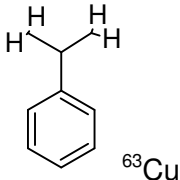
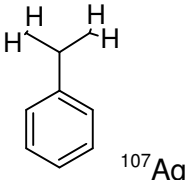


Abb. 73: Ausschnitte aus Fragmentspektren von PS; Addukte: ^{63}Cu (a), $^{63/65}\text{Cu}$ (b), ^{107}Ag (c), $^{107/109}\text{Ag}$ (d).

Das Signal bei 117 Da ist unabhängig vom Adduktbildner, deshalb kann hier ein adduktfreier Strukturvorschlag formuliert werden (Tab. 13). Bei den Signalen bei 181/183 Da und 225/227 Da handelt es sich um Metalladdukte, weil in monoisotopischen Experimenten (Abb. 73 (a) und (c)) das Signaldublett sich zu einem Singulett bei 181 Da bzw. 225 Da vereinfacht. Diese Signale können durch die gleiche Struktur erklärt werden, wie das Signal bei 117 Da. Durch die Addition von Cu wird ausgehend von dieser Struktur ein Dublett bei 181/183 Da gebildet, mit Ag entsteht ein Dublett bei 225/227 Da.

Tabelle 13: Strukturvorschläge zu Signalen im PS-Fragmentspektrum.

Masse [Da]	117	181	225
Strukturvorschlag			

Der mögliche Entstehungsweg des Fragments mit der Masse von 117 Da ist unter Annahme von zwei Bruchstellen in Abb. 74 durch blaue Markierungen angedeutet.

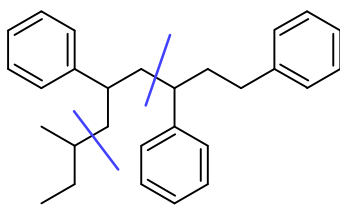


Abb. 74: Mögliche Bruchstellen bei der Bildung des Fragments bei 117 Da.

Die in Abb. 74 vorgeschlagene Möglichkeit wird durch die Voruntersuchungen an Fettalkoholethoxylaten mit verzweigten Alkylgruppen bekräftigt. In diesem Fall fanden die Brüche innerhalb der Alkylkette bevorzugt an den Verzweigungsstellen statt.

Die diskutierten Signale sind in der Literatur bekannt, wobei Silber als Adduktbildner verwendet wurde.^[65] Die Zuordnung der Signale bei 117 Da und bei 225 Da erfolgte analog. Das Signal bei 181 Da ist als Produkt einer Phenylwanderung durch die Struktur PhCHCH_2Ph erklärt worden. Die Phenylwanderung kann anhand der Fragmentspektren in Abb. 73 nicht bestätigt werden, weil das Signal bei 181 Da im Fragmentspektrum der Silberaddukte nicht vorkommt.

Die Interpretation der durchgeführten Experimente zeigt, dass Mehrfachbrüche durch einen Bruch in der Endgruppe und einen weiteren Bruch in der Polymerkette möglich sind. Sie spielen bei Styrololigomeren mit einem Polymerisationsgrad kleiner als sieben eine Rolle.

3.2.2 Poly(*p*-methylstyrol)

Das untersuchte Poly(*p*-methylstyrol) (PpmS) wurde durch anionische Polymerisation mit *sec*-Butyllithium (*sec*-BuLi) als Initiator hergestellt. Die CID-Experimente erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie die Untersuchung des Polystyrols: Ag⁺ als Adduktbildner und Argon als Stoßgas.

In Abb. 75 sind die Fragmentspektren der Mutterionen bei 874 Da, 1110 Da, 1584 Da im Massenbereich 80-550 Da zusammengestellt.

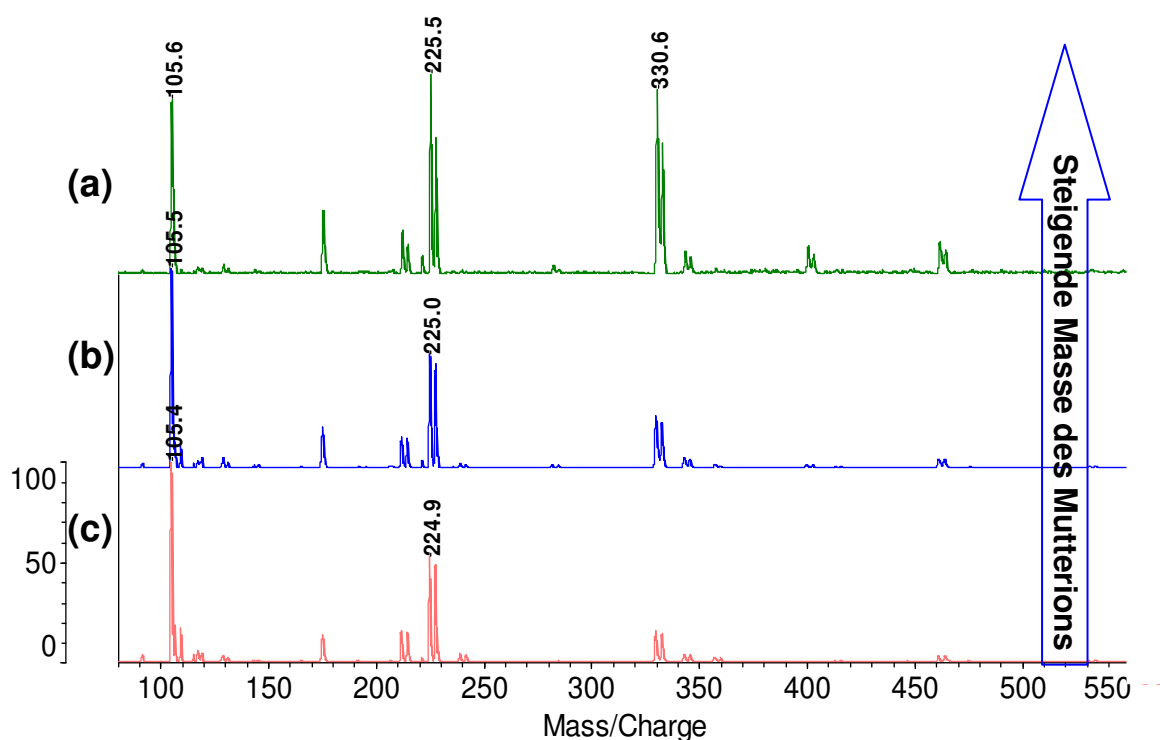


Abb. 75: Ausschnitt aus Fragmentspektren der Mutterionen bei 874 (c), 1110 (b), 1584 Da (a), Massenbereich 80-550 Da.

In Abb. 75 werden intensive Signale im Bereich unter 350 Da beobachtet. Analog zu den Fragmentspektren des Polystyrols verlagert sich die Intensität der Signale mit steigender Masse des Mutterions zu höheren Massen. Der Bereich über 550 Da ist am Beispiel des Mutterions bei 1584 Da in Abb. 76 dargestellt.

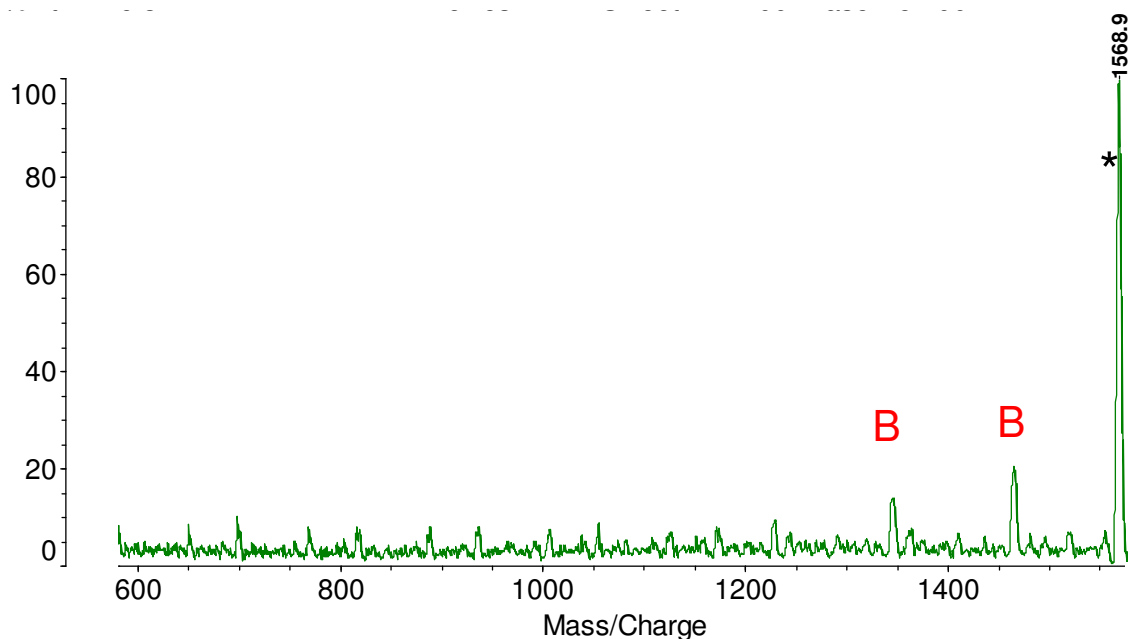


Abb. 76: Ausschnitt aus dem Fragmentspektrum des Mutterions bei 1584 Da, Massenbereich 580-1570 Da.

Verglichen mit Polystyrol sind im Fragmentspektrum des Poly(*p*-methylstyrols) im höhermolekularen Bereich (Abb. 76) intensivere Signale zu beobachten. Mit **B** markierte Signale entsprechen der Abspaltung einer pmS-Einheit (118 Da) analog der B-Serie des Polystyrols.

Das Signal bei 1568 Da (in Abb. 76 mit * gekennzeichnet) kann als Abspaltung einer CH₃-Gruppe (-15 Da) vom Mutterion bei 1584 Da interpretiert werden. Eine CH₃-Gruppe ist in jeder PpmS-Einheit vorhanden, deshalb steigt theoretisch die Wahrscheinlichkeit für die Abspaltung dieser Gruppe mit steigender Masse des Mutterions. Zum Vergleich ist dieses Signal im Fragmentspektrum eines Mutterions mit einer geringeren Masse (bei 874 Da) markiert (Abb. 77).

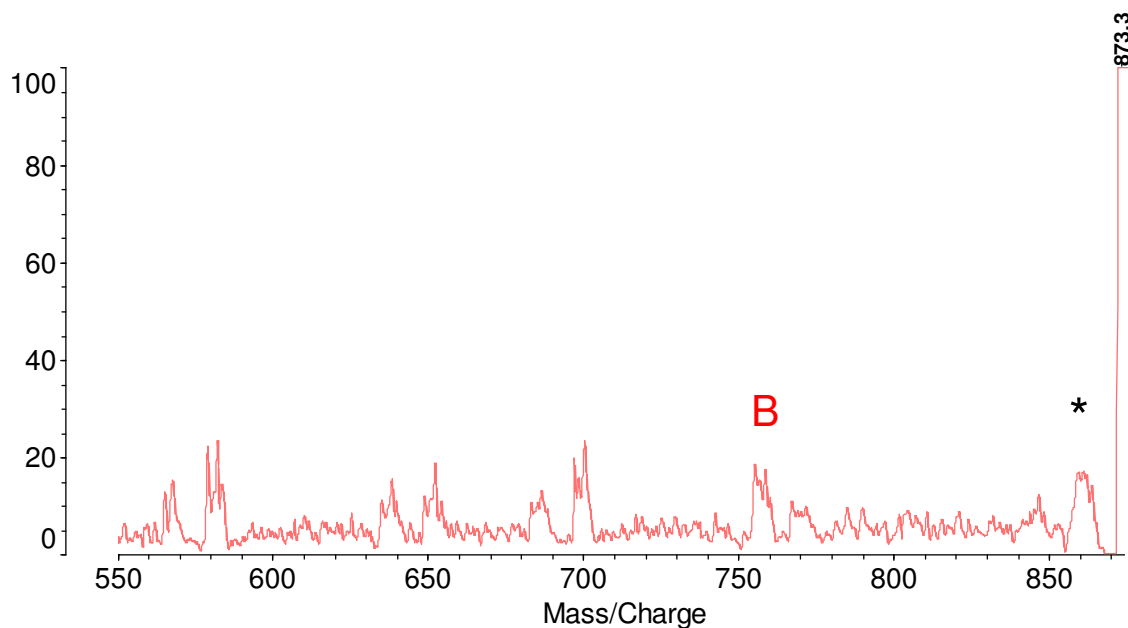


Abb. 77: Ausschnitt aus dem Fragmentspektrum des Mutterions bei 874 Da, Massenbereich 550-874 Da.

Das durch die Abspaltung der CH_3 -Gruppe gebildete Signal (*) in Abb. 77) ist bei einem Mutterion mit einer niedrigeren Masse, wie erwartet, deutlich schwächer ausgeprägt.

Zur Verdeutlichung der Parallelen mit Polystyrol sind Fragmentspektren beider Polymere in Abb. 78 überlagert.

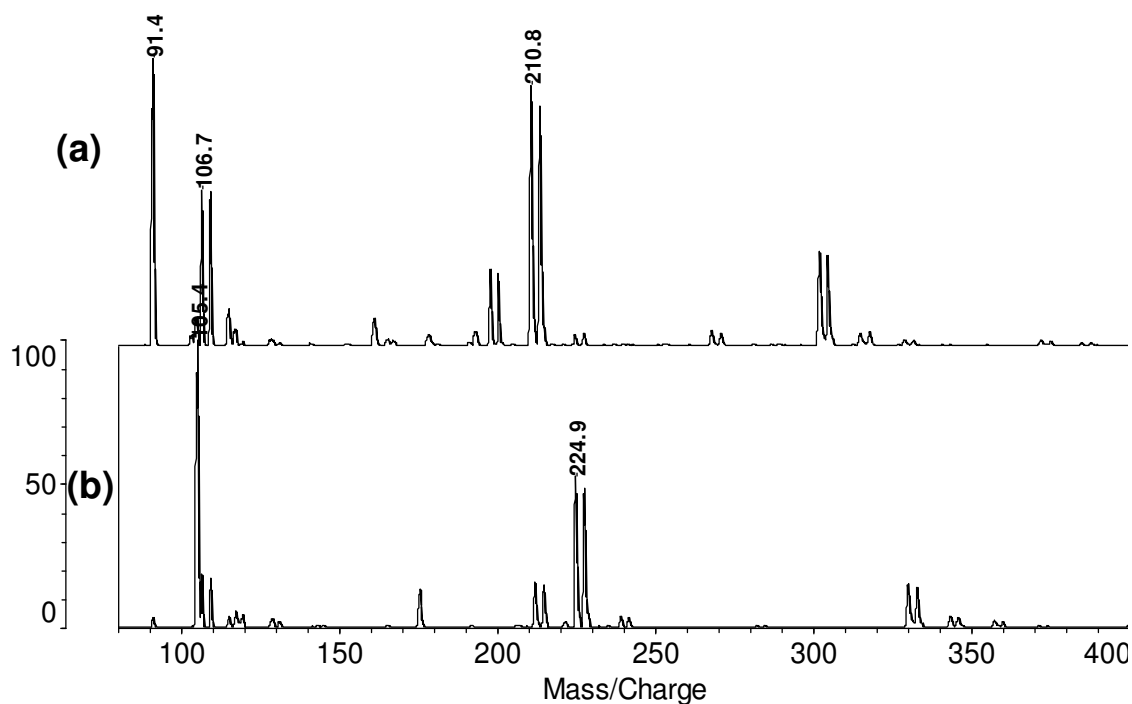
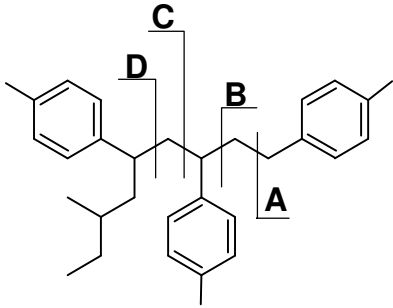


Abb. 78: Überlagerung der Fragmentspektren des Polystyrols (a) und des Poly(*p*-methylstyrols) (b), Massenbereich 80-400 Da.

Das Fragmentspektrum des Poly(*p*-methylstyrols) (Abb. 78 (b)) zeigt das gleiche Signalmuster wie Polystyrol (Abb. 71 (a)). Die Signale sind um $14 \cdot n$ Da (14 = Massendifferenz zwischen PpmS und PS, n = Anzahl der Wiederholungseinheiten) zu den höheren Massen verschoben. Die Fragmentserien werden analog zu Polystyrol in Tab. 14 berechnet.

Tabelle 14: Berechnete Fragmentserien von PpmS.

Struktur	Massenberechnung
	A-Serie = $H + \text{Methylstyrol} \cdot n - \text{CH}_2 + \text{Addukt} = 1 + 118,2 \cdot n - 14 + 107/109$
	B-Serie = $H + \text{Methylstyrol} \cdot n + \text{Addukt} = 1 + 118,2 \cdot n + 107/109$
	C-Serie = $\text{Butyl} + \text{Methylstyrol} \cdot n + \text{CH}_2 + \text{Addukt} = 57 + 118,2 \cdot n + 14 + 107/109$
	D-Serie = $\text{Butyl} + \text{Methylstyrol} \cdot n + \text{Addukt} = 57 + 118,2 \cdot n + 107/109$

Die Signalzuordnung ist in Abb. 79 im Massenbereich 80-600 Da dargestellt.

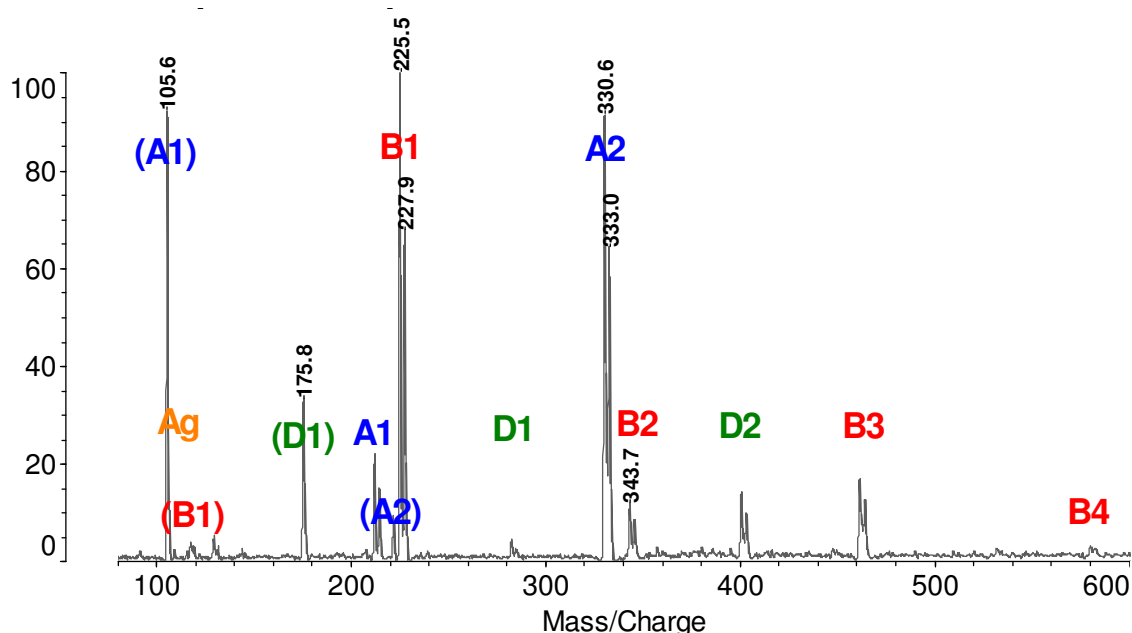


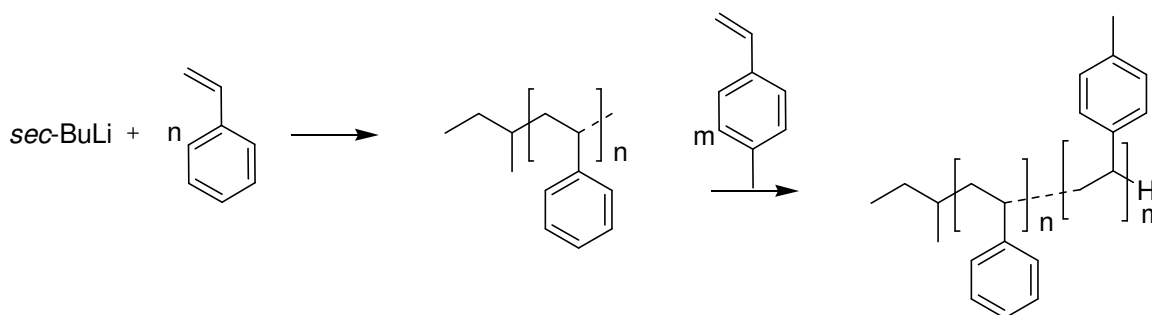
Abb. 79: Zuordnung der Fragmentensignale von PpmS im Massenbereich 80-620 Da.

Fragmentspektren des Polystyrols und Poly(*p*-methylstyrols) weisen einige Parallelen auf. Beide bilden Fragmentserien, die durch Einfachbrüche im Rückgrat unter Erhalt der jeweiligen Endgruppe erklärt werden können. Die Intensität der Fragmentserien zeigt in

beiden Fällen eine Abhängigkeit von der Molmasse des fragmentierten Mutterions. Das Intensitätsmaximum verlagert sich zu höheren Massen mit steigender Masse der Mutterverbindung. Gleichzeitig nimmt die Gesamtintensität der Signale ab, so dass bei Mutterionen ab ca. 2500 Da nur qualitativ schlechte Fragmentspektren erhalten werden. Die Besonderheiten im Spektrum des Poly(*p*-methylstyrols) sind zwei auffällige Signale. Ein Signal wird bei der Masse [Mutterion-15] Da beobachtet, es wird mit steigender Masse des Mutterions intensiver und entspricht dem Verlust der CH₃-Gruppe. Das andere intensive Signal im Fragmentspektrum von PpmS ist im niedermolekularen Bereich bei 105 Da zu beobachten. Es wird auf vergleichbare Weise gebildet, wie das Signal bei 91 Da im Spektrum des Polystyrols. Die intensiven Signale bei 91 Da und 105 Da sind jeweils für das Spektrum von PS und PpmS charakteristisch und liefern einen markanten Anhaltspunkt bei der Zuordnung und Unterscheidung der Fragmentspektren.

3.2.3 Blockcopolymer PS-*b*-PpmS

Die Synthese des Polystyrol-*b*-Poly(*p*-methylstyrol)-Blockcopolymers (PS-*b*-PpmS) erfolgte mittels sequentieller lebender anionischer Polymerisation, wobei *sec*-BuLi als Initiator eingesetzt wurde (Schema 8).



Schema 8: Schematische Beschreibung der Synthese der untersuchten Blockcopolymere.

Exemplarisch wird das Mutterion bei 922 Da betrachtet. Die Verbindung entspricht rechnerisch einem Ag-Addukt des Blockcopolymers, welches aus dem Butylrest, fünf Styroleinheiten und zwei Paramethylstyroleinheiten besteht (Abb. 80).

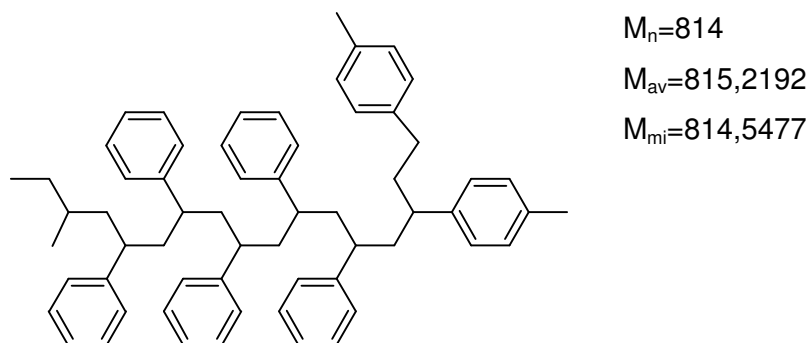


Abb. 80: Strukturvorschlag zum untersuchten Mutterion.

Ausgehend von den durchgeführten Voruntersuchungen der Homopolymere werden im Fragmentspektrum des Blockcopolymers folgende Signale erwartet:

- Signale bei 91 Da und bei 105 Da,
- ein Signal bei 907 Da (Abspaltung der CH₃-Gruppe vom Mutterion),
- D-Serie des Polystyrols, A- und B-Serie des Polyparamethylstyrols,
- Signale analog zu den Serien A, B und D, die beide Monomere enthalten und die Blockstruktur beschreiben.

Eine Übersicht über das aufgenommene Fragmentspektrum geben die Abb. 81-82.

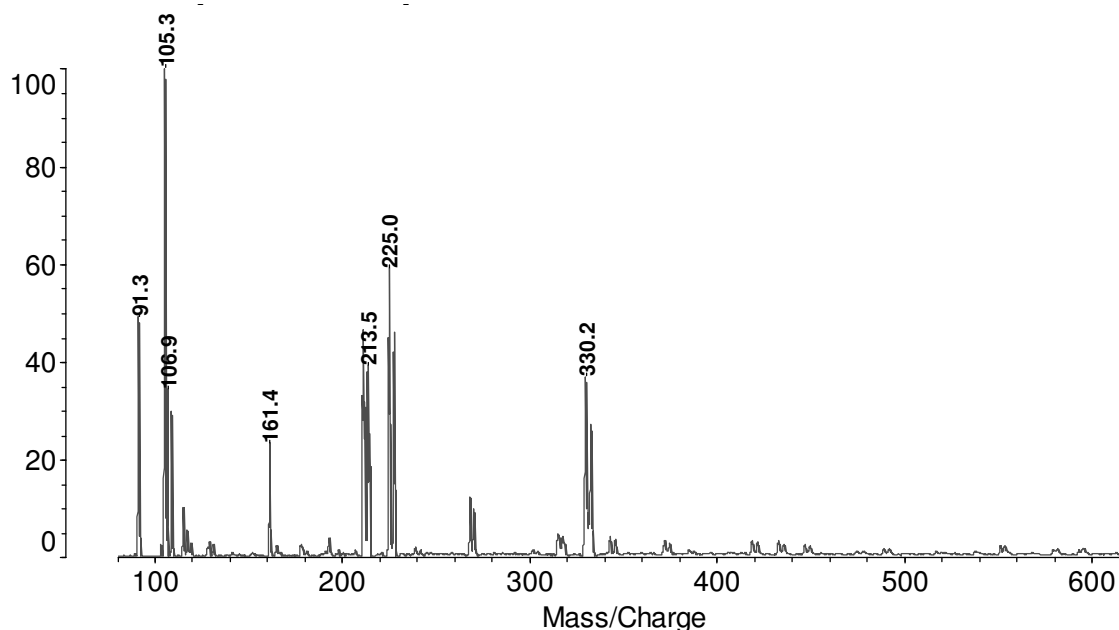


Abb. 81: Fragmentspektrum von PS-*b*-PpmS, Mutterion bei 922 Da, Massenbereich 80-620 Da.

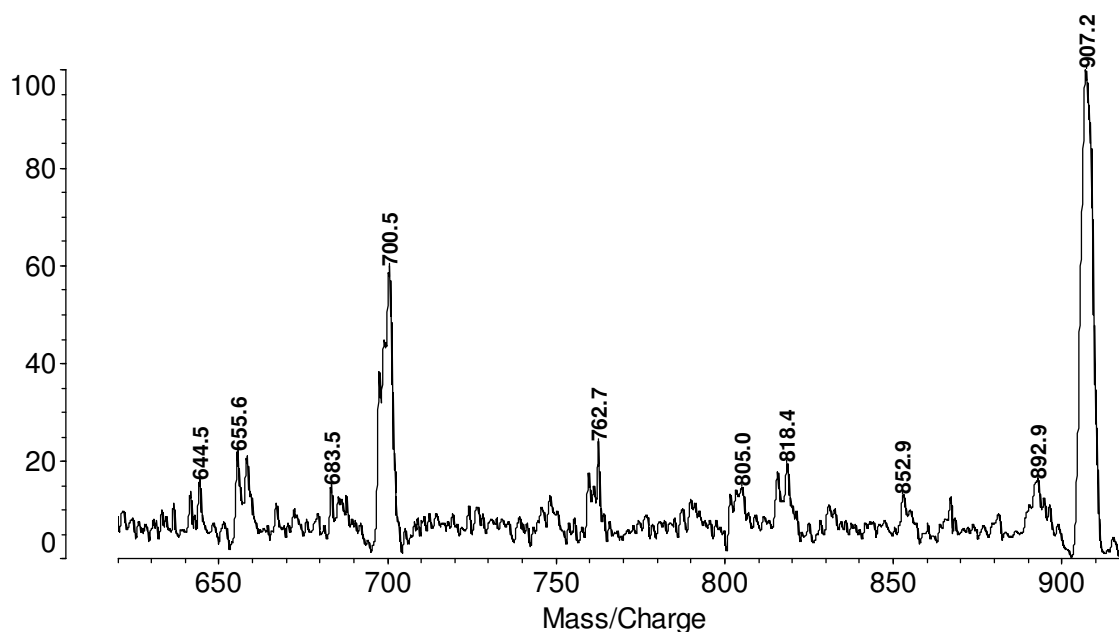


Abb. 82: Fragmentspektrum von PS-*b*-PpmS, Mutterion bei 922 Da, Massenbereich 620-910 Da.

In Abb. 81-82 können die erwarteten markanten Signale bei 91, 105 und 907 Da sicher erkannt werden. Durch Vergleich mit den Fragmentspektren der Homopolymere (Abb. 83) können die Signale der reinen Homopolymere des jeweiligen Blockes identifiziert werden (Abb. 84). Diese sind nur im niedermolekularen Bereich, entsprechend den Blocklängen, für PS unter 700 Da, für PpmS unter 350 Da, zu erwarten.

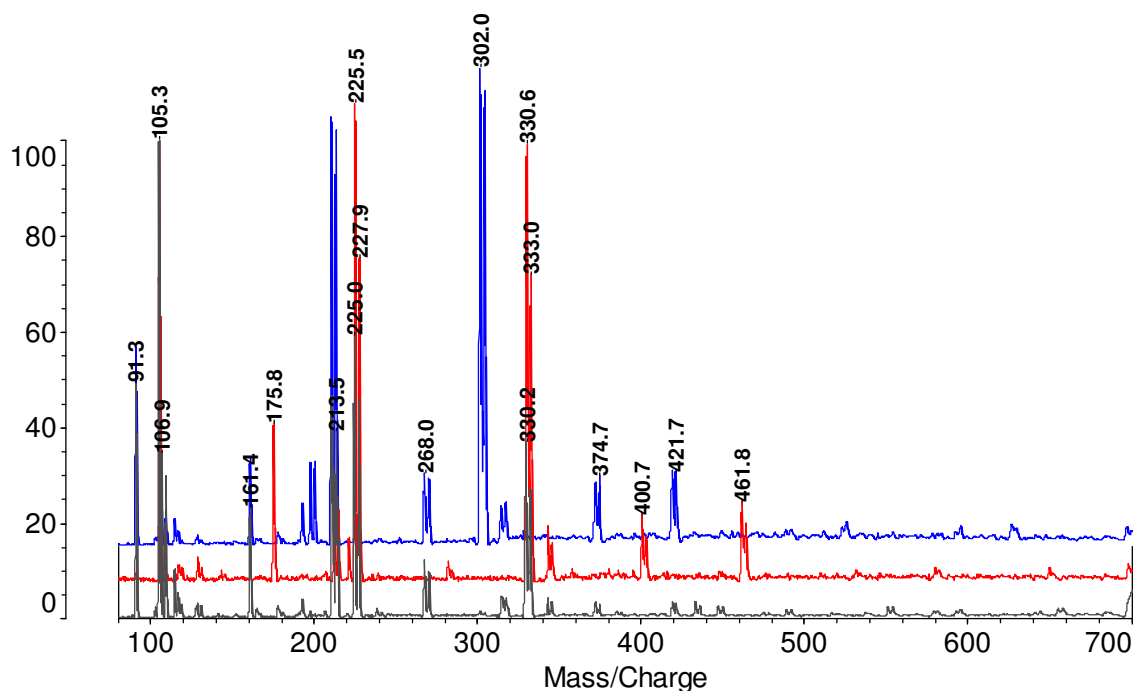


Abb. 83: Überlagerung der Fragmentspektren von PS-*b*-PpmS (schwarz), PS (blau), PpmS (rot).

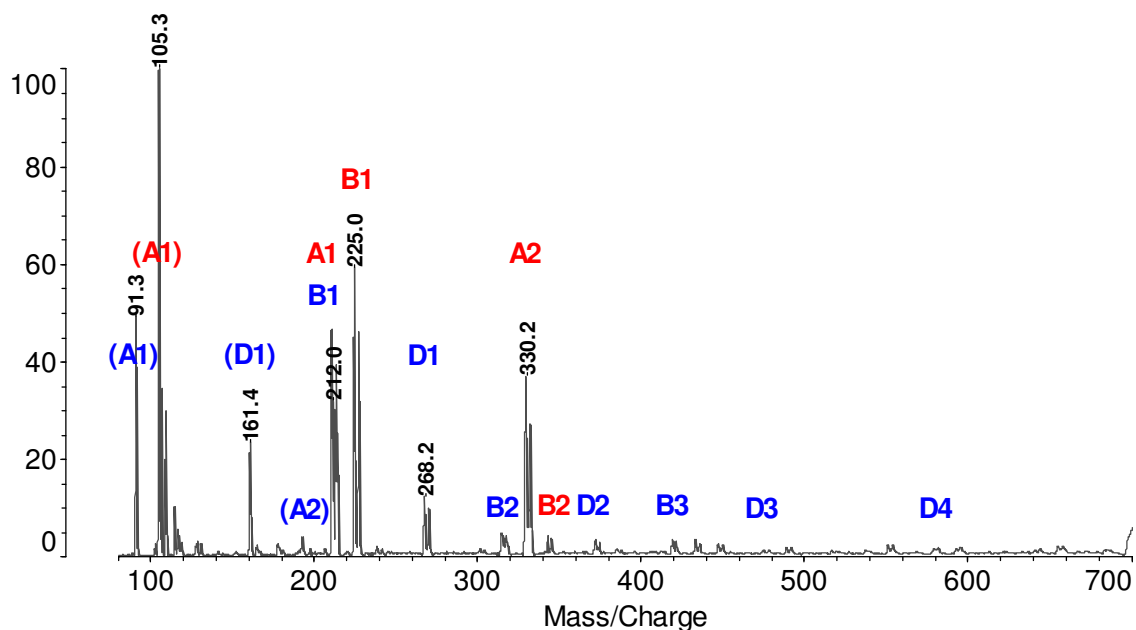


Abb. 84: Zuordnung der Signale der Homopolymere im Fragmentspektrum des Blockcopolymers bei 922 Da, PS-Signale (blau), PpmS-Signale (rot).

Wie erwartet, werden in Abb. 84 die Serien der reinen Homopolymere beobachtet: die A- und B-Serien des Poly(*p*-methylstyrols) (rot), die D-Serie des Polystyrols (blau). Entgegen der Erwartung kann die B-Serie des Polystyrols identifiziert werden. Das Signal B1 der Polystyrolserie wird vom Signal A1 des Poly(*p*-methylstyrols) überlagert, weshalb in Abb. 84 ein intensives Signal bei ca. 212 Da zu beobachten ist. Die weiteren Signale der B-Serie des Polystyrols sind weniger intensiv. Unter Annahme eines Einfachbruches ist diese Serie nur zu

erklären, wenn die letzte Einheit im Blockcopolymer eine Styroleinheit ist. Das würde bedeuten, dass es sich bei den Proben nicht um strenge Blockcopolymere, sondern um statistische Copolymere handelt. Diese Annahme ist nicht mit den Synthesebedingungen zu vereinbaren. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung dieser Serie ist die Annahme von Mehrfachbrüchen. Durch die Abspaltung der *sec*-Butylendgruppe kann im Blockcopolymer ein Polystyrolsegment mit Wasserstoff als Startgruppe generiert werden. Ein weiterer Bruch entlang des Rückgrates würde dann zur Entstehung einer Serie führen, die die gleichen Massen aufweist wie die B-Serie des Polystyrols (Abb. 85).

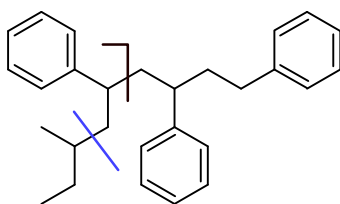


Abb. 85: Mögliche Bruchstellen bei der Entstehung der B-Serie von PS unter Annahme eines Zweifachbruches.

Das Fragmentspektrum des Blockcopolymers im Massenbereich über 340 Da ist in Abb. 86 dargestellt.

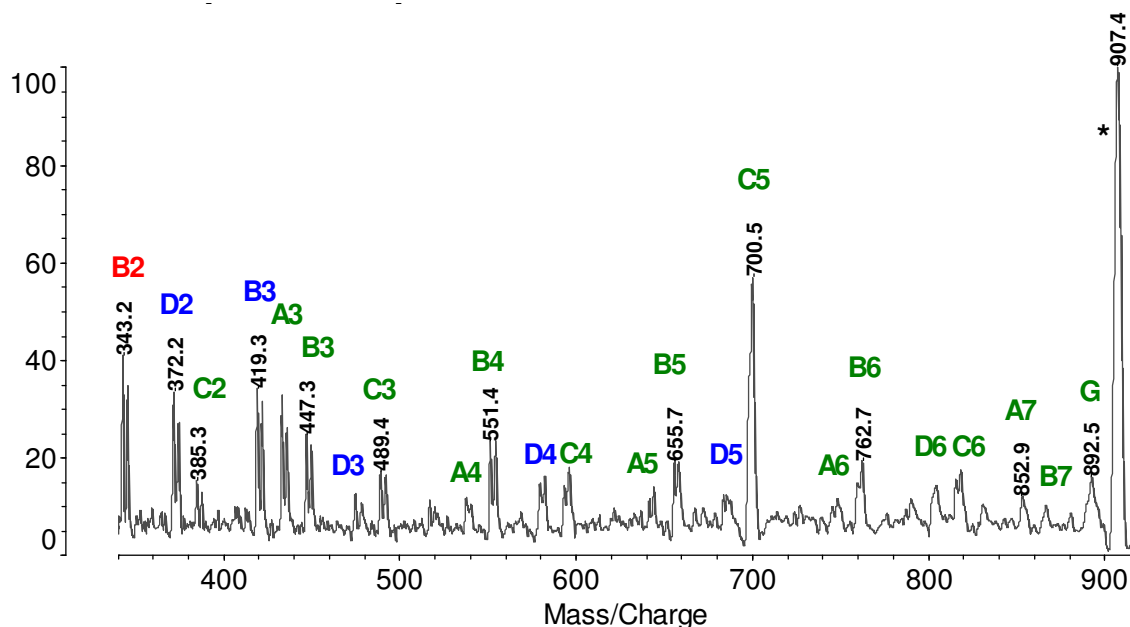


Abb. 86: Zuordnung der Signale von PS-*b*-PpmS, Mutterion bei 922 Da, Massenbereich 340-910 Da.

Die Signale in Abb. 86 sind schwächer als die Signale im Bereich der niedrigen Massen, sie können aber eindeutig und lückenlos identifiziert werden. In diesem Bereich werden die Serien A, B, C und D des Blockcopolymers beobachtet (grün). Diese Serien können nur unter

der Annahme von strengen Blockstrukturen (Abb. 80) erklärt werden. Das Signal bei 700 Da weist, verglichen mit anderen Signalen in diesem Massenbereich, eine erhöhte Intensität und keine Dublettstruktur auf. Deshalb kann es sich um eine Überlagerung des Ag-Adduktes C5 (geringe Intensität) sowie einer anderen adduktfreien Struktur (hohe Intensität) handeln. Dieses Signal ist komplementär zum Signal **B1**, dem Silberaddukt einer *p*-Methylstyroleinheit. Das bedeutet, dass die Anlagerung des Silbers bevorzugt an der endständigen pmS-Einheit stattfindet und der Bindungsbruch unter Abspaltung der gebildeten Einheit entsteht.

Die beschriebene Vorgehensweise der Signalzuordnung kann auch bei anderen Mutterionen angewendet werden. Als Beispiel wird das Mutterion bei 938 Da aufgeführt. Dieses Mutterion enthält vier Styrol- und drei Paramethylstyroleinheiten. Für dieses Mutterion werden im niedermolekularen Bereich entsprechend den Serien der Homopolymere folgende Signale erwartet:

- D-Serie von PS bis D4,
- B-Serie von PS (anhand der bereits vorliegenden Ergebnissen),
- A und B-Serie von PpmS bis A3/B3,
- da beide Blöcke kurz sind, sollten auch Mehrfachbrüche zu beobachten sein.

In Abb. 87 sind die zugeordneten Signale im Massenbereich unter 700 Da dargestellt.

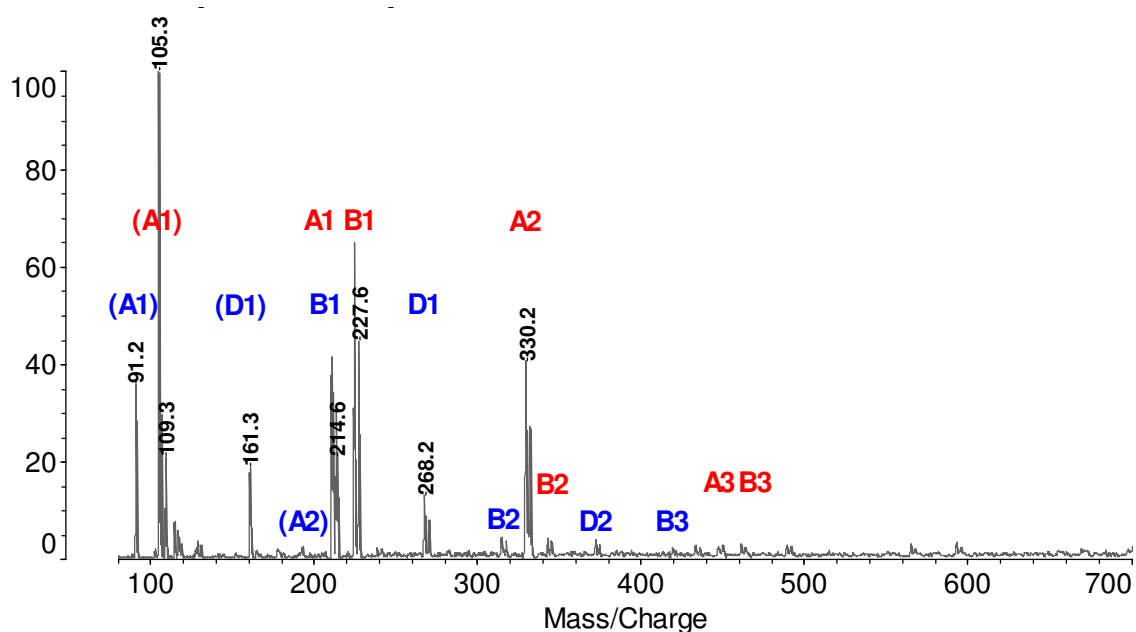


Abb. 87: Zuordnung der Signale der Homopolymere im Fragmentspektrum des Blockcopolymers bei 938 Da, PS-Signale (blau), PpmS-Signale (rot).

In Abb. 87 werden die erwarteten niedermolekularen Fragmente anhand von intensiven Signalen für die Ag-Addukte der Mono- und Dimere beobachtet. Der Bereich über 400 Da ist in Abb. 88 dargestellt.

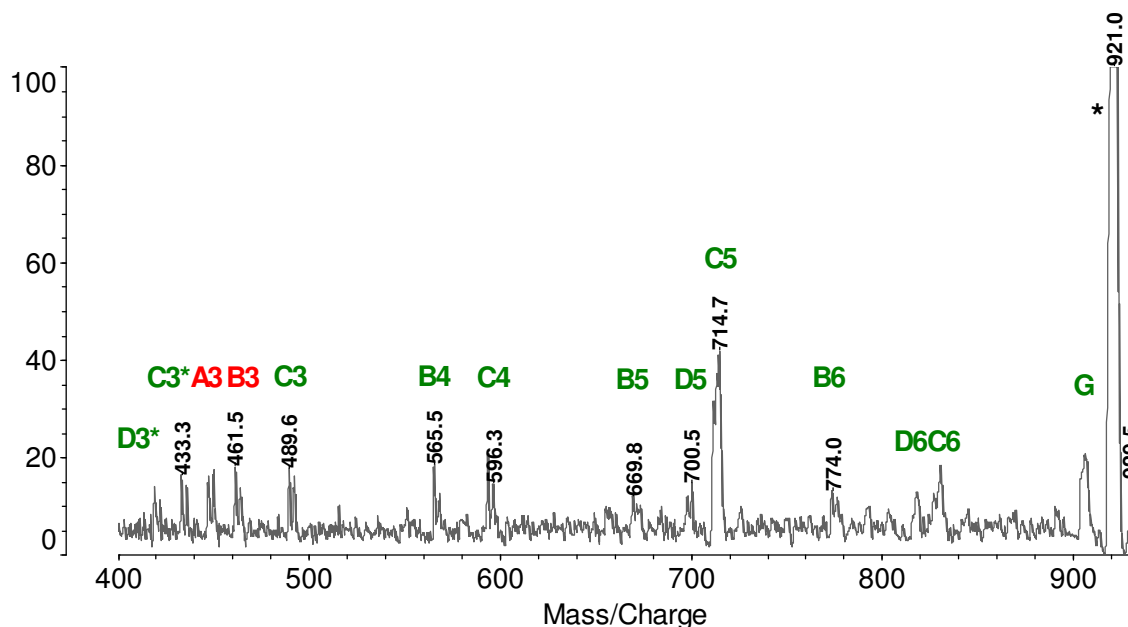


Abb. 88: Zuordnung der Signale von PS-*b*-PpmS, Mutterion bei 938 Da, Massenbereich 400-930 Da.

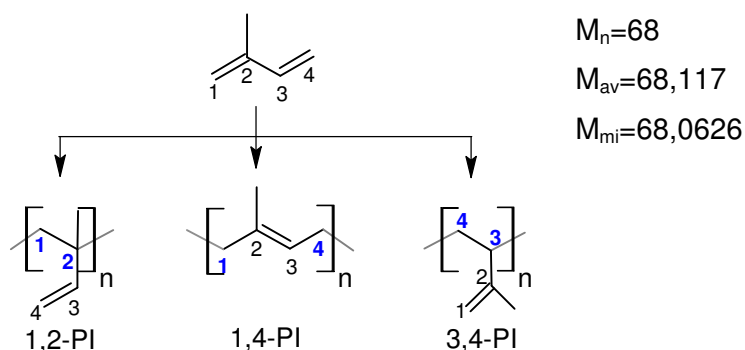
In Abb. 88 können alle Signale unter der Annahme der blockartigen Struktur zugeordnet werden. Bei 714 Da erscheint das komplementäre Signal zu **B1**, wie bereits am Mutterion bei 922 Da diskutiert wurde. Außerdem werden die Signale C3* und D3* beobachtet, die durch Mehrfachbrüche entstanden sind und aufgrund der kurzen Blocklängen zu erwarten waren.

Die Untersuchung der Blockcopolymere steht im Einklang mit den Untersuchungen der Homopolymere. Der überwiegende Teil der erhaltenen Signale kann in beiden Fällen als Ergebnis der Einfachbrüche plausibel identifiziert werden. Die C-Serie ist im Blockcopolymer besser ausgeprägt als im Homopolymer. Die Möglichkeit von Mehrfachbrüchen ist abhängig von der Kettenlänge und muss bei der Interpretation neben den Synthesebedingungen berücksichtigt werden.

3.2.4 Polyisopren

Die Untersuchungen zum Polyisopren (PI) wurden an engverteilten Molmassenstandards mit *sec*-Butyl und Wasserstoff als Endgruppen durchgeführt. Bei synthetisch hergestellten

Polyisoprenen sind ausgehend von einer Isopreneinheit drei Verknüpfungsmöglichkeiten möglich (Schema 9).



Schema 9: Mikrostrukturen des Polyisoprens.

Die Reaktionsbedingungen bestimmen im Wesentlichen die Verknüpfungsart^{[60] - [61] [84] - [86]}. In den durchgeführten Untersuchungen wurden 1,4- und 3,4-PI untersucht. Die Reinheit der verwendeten Standards ist mittels ¹H-NMR überprüft worden.^[59] Die molaren Anteile der unterschiedlichen PI-Mikrostrukturen sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Mikrostrukturanteile in untersuchten Polyisoprenen.

Untersuchte Standards	Molarer Anteil [%]		
	1,2-Mikrostruktur	1,4-Mikrostruktur	3,4-Mikrostruktur
1,4-PI	-	94,26	5,74
3,4-PI	24,35	11,62	64,02

Die Masseninkremente der untersuchten Polyisoprene sind gleich, dennoch beeinflusst die Mikrostruktur möglicherweise das Fragmentierungsverhalten. Der Einfluss der Mikrostruktur auf das Fragmentierungsverhalten wird in den nachfolgenden CID-Experimenten untersucht. Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten unter folgenden Bedingungen.

Experimentelle Bedingungen:

Stoßgas: Argon

Druck CID: $8,7 \cdot 10^{-6}$ mbar

Matrix: Dithranol in Dioxan, 10 mg/ml, 15 µl

Salz: CuCl (Bodensatz) oder AgNO₃ in Ethanol, 0,1 mol/l, 5 µl

Probe: in THF, 4 mg/ml, 15 µl

Um die Versuchsbedingungen zu optimieren, wurden Vorversuche unter Variation der Adduktbildner durchgeführt. Die MALDI-Spektren mit Ag und Cu als Adduktbildner sind in Abb. 89 dargestellt.

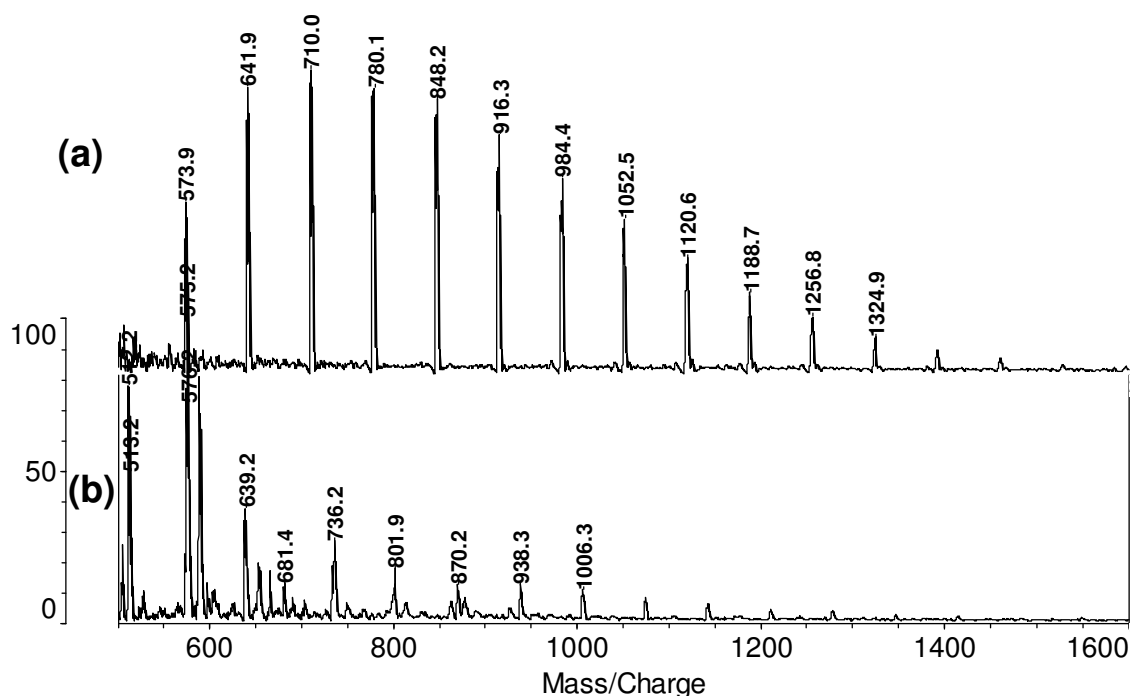


Abb. 89: MALDI-Spektren von 1,4-PI aufgenommen mit Ag^+ (a) und Cu^+ (b) als Adduktbildner.

Mit Ag^+ als Adduktbildner werden intensivere Signale von 1,4-PI (Abb. 89 (a)) erhalten als mit Cu^+ (Abb. 89 (b)). Deshalb wurden die weiteren Untersuchungen der Homopolymere und des PS-*b*-PI-Blockcopolymers mit Ag als Adduktbildner durchgeführt.

Die Ergebnisse der Fragmentierungsexperimente von 1,4-PI werden an Mutterionen bei 710 Da und 1052 Da vorgestellt.

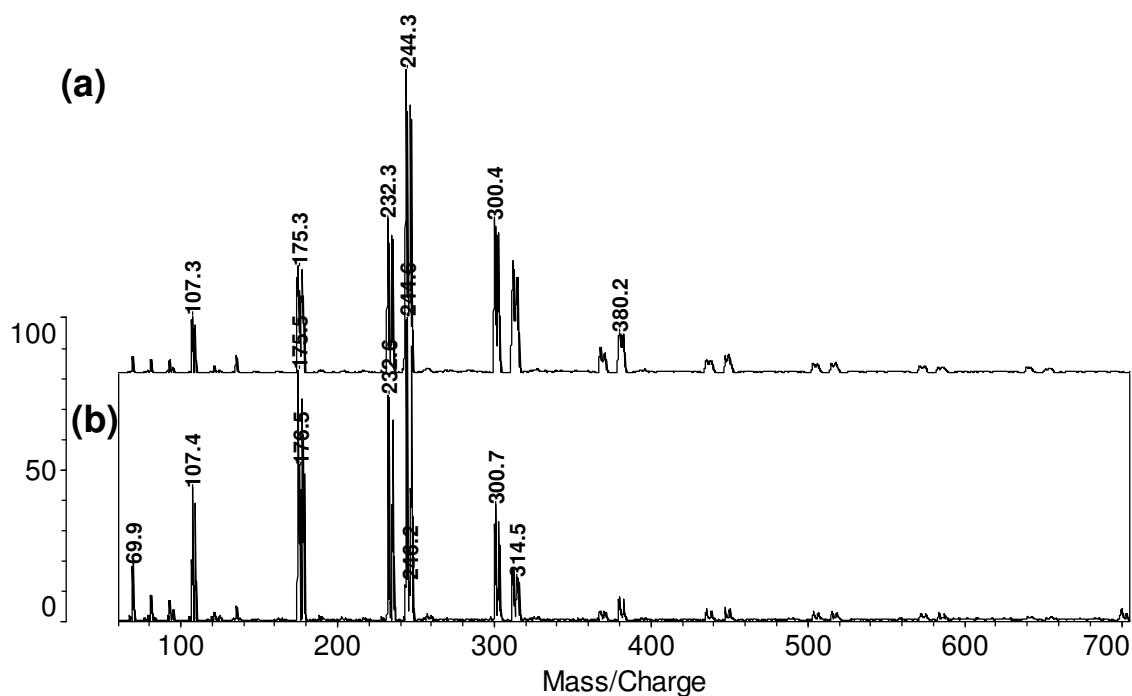


Abb. 90: Fragmentspektren von 1,4-PI, Mutterion bei 710 Da (b) und bei 1052 Da (a), Massenbereich 60-700 Da.

Die in Abb. 90 dargestellten Fragmentspektren des 1,4-Polyisoprens ähneln den Fragmentspektren des Polystyrols. Die intensivsten Signale werden im niedermolekularen Bereich beobachtet. Im höhermolekularen Bereich nimmt die Signalintensität stark ab (Abb. 91).

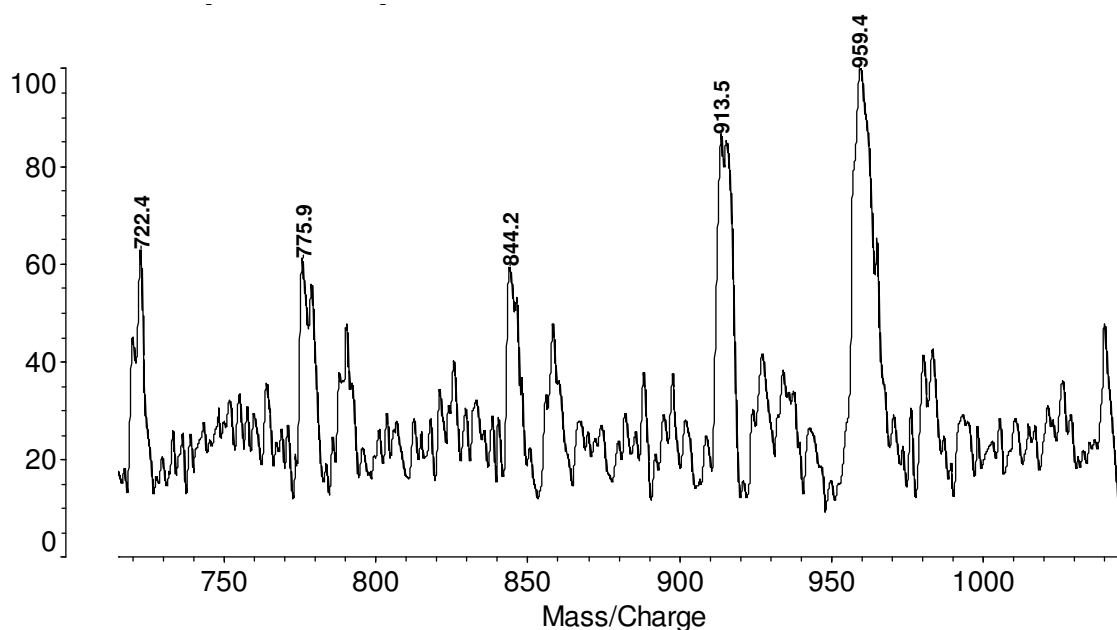


Abb. 91: Fragmentspektrum von 1,4-PI, Mutterion bei 1052 Da, Massenbereich 700-1050 Da.

Die Zuordnung der Signale erfolgt am Beispiel des Mutterions bei 710 Da. Zur Vereinfachung der Auswertung und Verifizierung der Signale wurden zusätzlich monoisotopische Experimente durchgeführt. Die Überlagerung ist in Abb. 92 dargestellt.

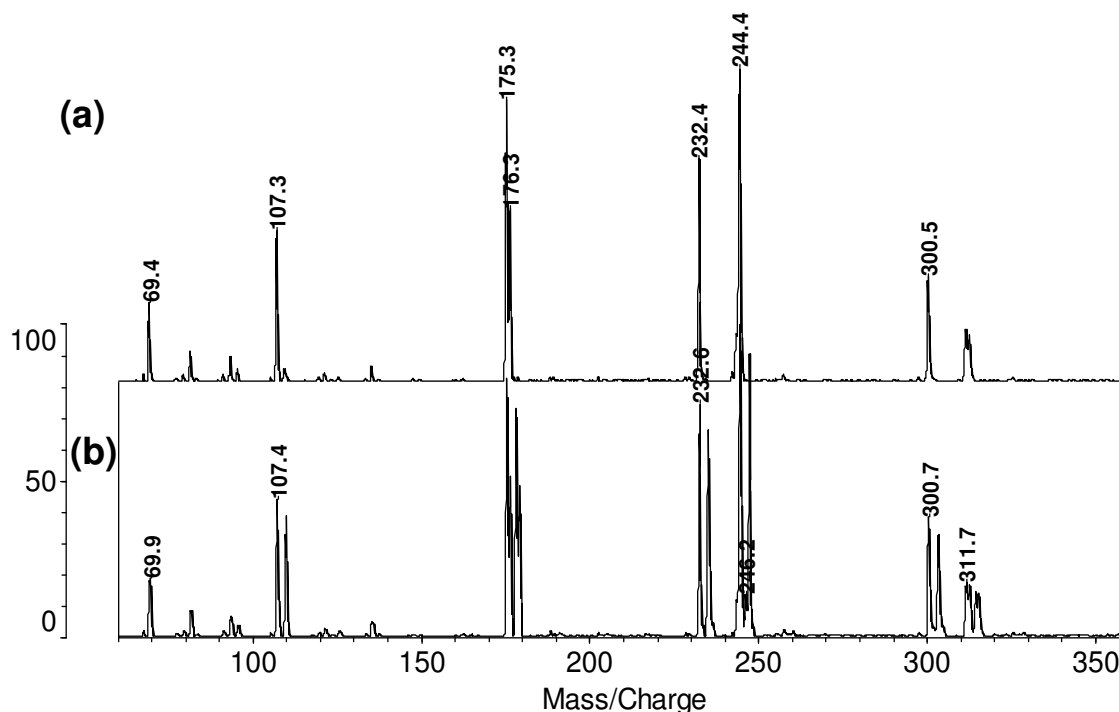
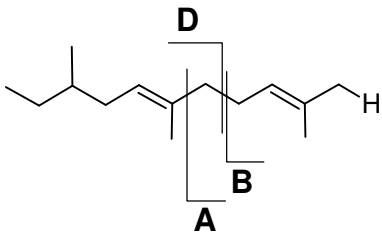


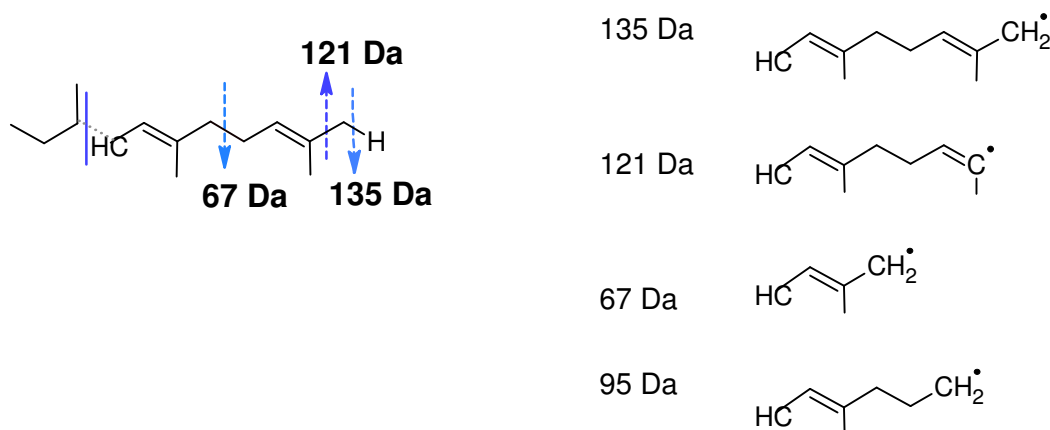
Abb. 92: Fragmentspektren von 1,4-PI, Mutterion bei 710 Da, Massenbereich 60-360 Da, Addukte ^{107}Ag (a), $^{107/109}\text{Ag}$ (b).

Die monoisotopischen Fragmentspektren sind übersichtlicher, deshalb erfolgt die Interpretation der Signale am Beispiel der monoisotopischen Spektren. In den Fragmentspektren werden zwei intensive Serien und eine Serie mit geringer Intensität beobachtet. Die intensiven Serien entstehen durch den Bruch einer C-C-Bindung zwischen den Monomereinheiten (B und D in Tab. 16), wobei zwei Bruchstücke mit jeweils einer der Endgruppen entstehen. Dieses Verhalten entspricht formal einer Depolymerisation. Die Serie A ist schwach ausgeprägt. Die Strukturvorschläge sowie die Massenberechnung zu den beobachteten Serien sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Berechnete Fragmentserien von 1,4-PI.

Struktur	Massenberechnung
	<p>A-Serie = $H + \text{Isopren} \cdot n + \text{CH}_2 + \text{Addukt} =$ $1 + 68 \cdot n + 14 + 107/109$</p> <p>B-Serie = $H + \text{Isopren} \cdot n + \text{Addukt} =$ $1 + 68 \cdot n + 107/109$</p> <p>D-Serie = $\text{Butyl} + \text{Isopren} \cdot n + \text{Addukt} =$ $57 + 68 \cdot n + 107/109$</p>

Im niedermolekularen Bereich werden außerdem Signale beobachtet, die den Mehrfachbrüchen zuzuordnen sind. Sie werden durch die Abspaltung der *sec*-Bu-Endgruppe und einen weiteren Bruch entlang der Polymerkette gebildet. Die Strukturvorschläge sind in Schema 10 dargestellt.

**Schema 10:** Mögliche Entstehung der niedermolekularen Fragmente.

Die Signalzuordnung aller diskutierter Signale ist in Abb. 93 dargestellt.

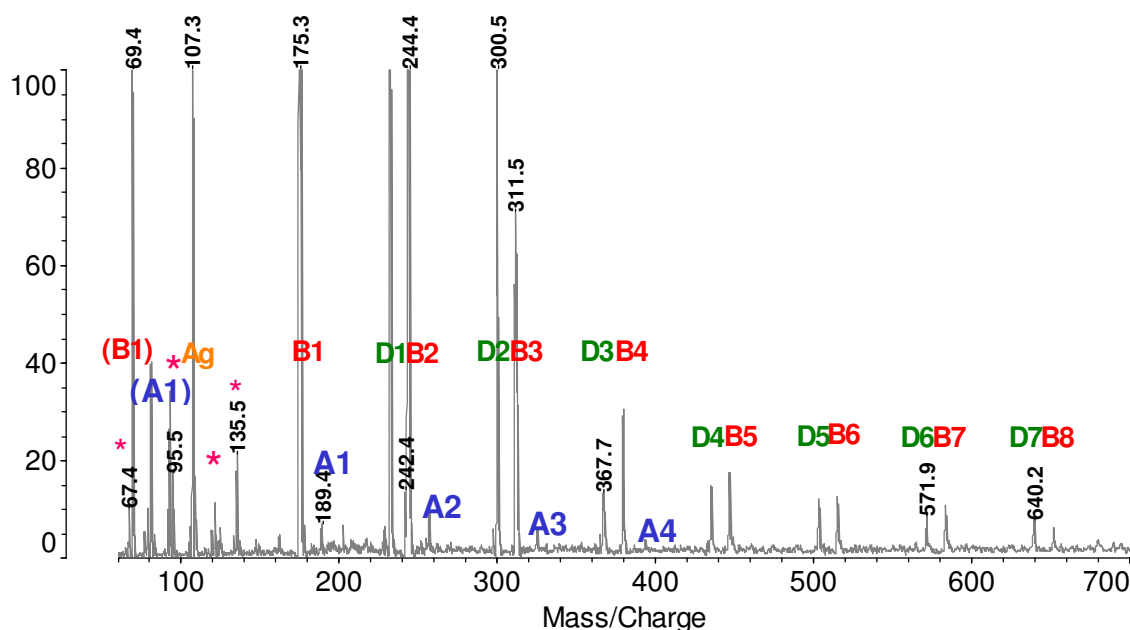


Abb. 93: Zuordnung der Fragmentserien von 1,4-PI.

Die CID-Untersuchungen des 3,4-Polyisoprens erfolgen unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die Untersuchung des 1,4-Polyisoprens. Analog zu den erhaltenen Ergebnissen für 1,4-PI können theoretisch folgende Serien für 3,4-PI formuliert werden (Tab. 17).

Tabelle 17: Berechnete Fragmentserien von 3,4-PI.

Struktur	Berechnungen
	<p>A-Serie = (H) + Isopren*n + CH₂ + Addukt = $(1) + 68*n + 14 + 107/109$</p> <p>B-Serie = H + Isopren*n + Addukt = $1 + 68*n + 107/109$</p> <p>D-Serie = Butyl + Isopren*n + Addukt = $57 + 68*n + 107/109$</p>

Die formulierten Serien B und D unterscheiden sich in der Struktur von den Serien des 1,4-Polyisoprens (Tab. 16), weisen aber die gleichen Masseninkremente auf. Deshalb sind sie deckungsgleich. Ein massenäquivalenter Strukturvorschlag für die A-Serie kann ausgehend von der Struktur des 3,4-Polyisoprens nur unter Annahme von Zweifachbrüchen unter Verlust der *sec*-Bu-Endgruppe und einer weiteren Bindungsspaltung entlang der Polymerkette begleitet von einer Wasserstoffumlagerung formuliert werden.

Die experimentellen Fragmentensignale des 1,4-Polyisoprens können mit den Fragmentensignalen des 3,4-Polyisoprens verglichen werden (Abb. 94).

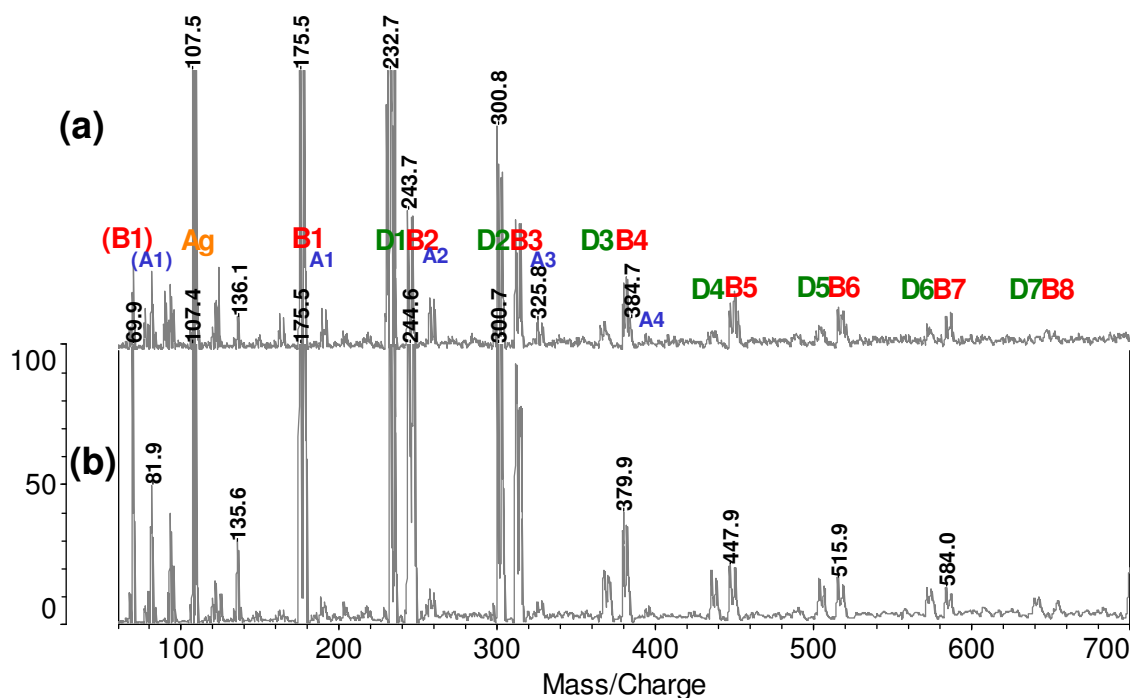
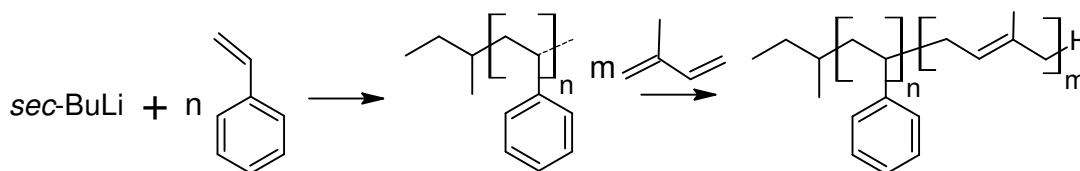


Abb. 94: Überlagerung der Fragmentspektren von 1,4- (b) und 3,4-PI (a).

In beiden Fragmentspektren sind Fragmentserien bei gleichen Massen zu beobachten. Die Intensität der Serien ist unterschiedlich. Verglichen mit dem 1,4-Polyisopren nimmt die Intensität der D-Serie im 3,4-Polyisopren gegenüber der B-Serie ab. Die Intensität der A-Serie nimmt dagegen leicht zu. Die aufgenommenen Fragmentspektren deuten darauf hin, dass es Unterschiede im Fragmentierungsverhalten aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur gibt. Eine genaue Unterscheidung kann durch die durchgeführte Untersuchung aber nicht getroffen werden. Der Grund für die nicht eindeutige Interpretation ist, dass es sich im Falle des 3,4-Polyisoprens um ein Copolymer, bestehend aus Monomeren mit drei unterschiedlichen Mikrostrukturen handelt. Deshalb können die Unterschiede zwischen 1,4- und 3,4-Polyisopren nicht klar herausgearbeitet werden. Da es sich bei realen Polyisoprenen immer um Copolymere aus unterschiedlichen Mikrostrukturen handelt, kann MALDI-CID nicht als Methode der Wahl zur Bestimmung der Mikrostrukturen eingesetzt werden.

3.2.5 Blockcopolymer PS-*b*-PI

Die Synthese des untersuchten PS-*b*-PI-Blockcopolymers erfolgte durch die sequentielle lebende anionische Polymerisation (Schema 11), wobei *sec*-BuLi als Initiator eingesetzt wurde.



Schema 11: Schematische Beschreibung der Synthese der untersuchten PS-*b*-PI-Blockcopolymeren.

Das MALDI-Spektrum des Blockcopolymers ist in Abb. 95 dargestellt.

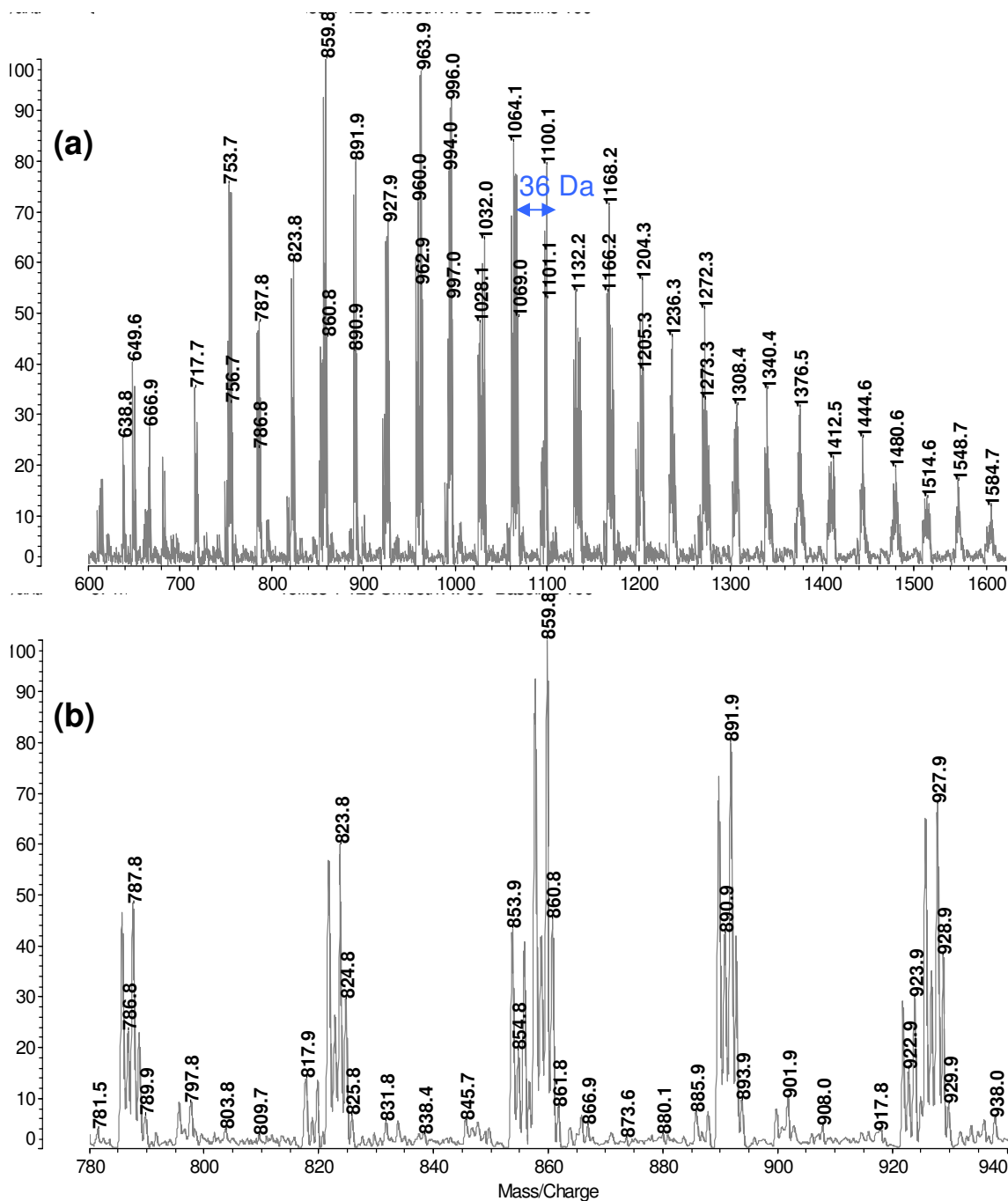


Abb. 95: MALDI-Spektrum von PS-*b*-PI (a), Vergrößerung im Massenbereich 780-940 Da (b).

In Abb. 95 (a) werden Signalgruppen im Abstand von ca. 36 Da beobachtet. Der Abstand von 36 Da entspricht der Massendifferenz zwischen Styrol und Isopren. Die Multipllettstrukturen der Signalgruppen ergeben sich zu einem aus der natürlichen Isotopenverteilung der Kohlenstoff- und Silberatome. Die Isotopenverteilung kann berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Exemplarisch ist die Isotopenverteilung des Mutterions im Massenbereich von 889-895 Da (PS_5PI_3) berechnet worden. Der Vergleich mit dem experimentellen Spektrum ist in Abb. 96 dargestellt.

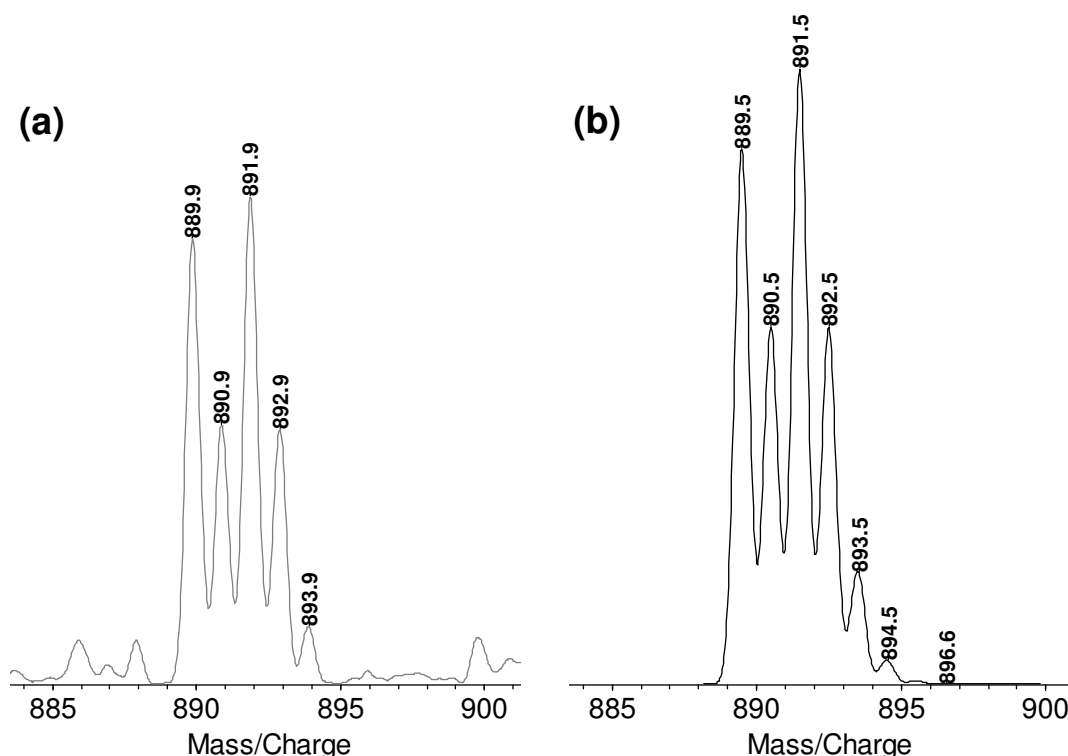


Abb. 96: Vergleich der theoretischen (b) und der experimentellen (a) Isotopenverteilung, Mutterion im Massenbereich von 889- 895 Da (PS_5PI_3).

Die zweite Ursache für die Multipllettbildung ist die Überlagerung unterschiedlicher Blockcopolymerketten mit unterschiedlichem Gehalt an Isopren und Styrol. Der Massenunterschied zwischen zwei Styrol-Einheiten und drei Isopren-Einheiten beträgt 4 Da. Deshalb werden im MALDI-Spektrum benachbarte Dubletts beobachtet, wie z. B. im Massenbereich 853-862 Da. Die ersten zwei Signale bei 853 Da und 855 Da entsprechen den Silberaddukten eines Oligomers mit vier Styrol- und vier Isopren-Einheiten. Die benachbarten Signale bei 857 Da und 859 Da entsprechen dagegen den Silberaddukten des Oligomers mit sechs Styrol-Einheiten und einer Isopren-Einheit.

Alle Signale in Abb. 95 (b) wurden mittels MALDI-CID-MS untersucht. Besprochen werden die styrolreichen Oligomere bei 857/859 Da (sechs Styrol, ein Isopren), 925/927 Da (sechs

Styrol, zwei Isopren) sowie das Oligomer bei 853/855 Da, in dem die gleiche Anzahl an Styrol und Isopren enthalten ist (vier Styrol, vier Isopren).

Das Fragmentspektrum des Oligomers bei 857/859 Da (sechs Styrol, ein Isopren) ist in Abb. 97 überlagert mit dem Fragmentspektrum eines Polystyrols dargestellt.

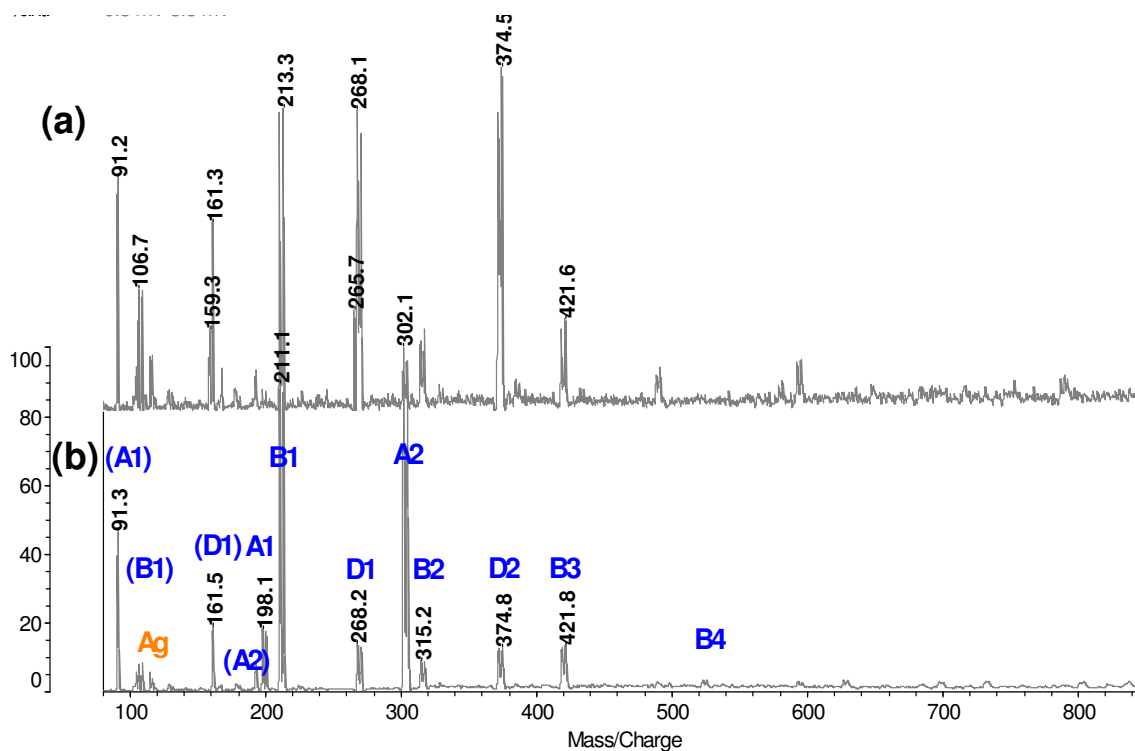


Abb. 97: Fragmentspektrum von PS (b); Fragmentspektrum von PS₆-b-PI₁ (a), Mutterion bei 857/859 Da, Massenbereich 80-850 Da.

Im Massenbereich unter 440 Da entsprechen die Fragmentserien des Blockcopolymers den Fragmentserien des PS-Homopolymers. In diesem Bereich unterscheiden sich die Spektren nur durch die Intensitätsverteilung. Verglichen mit dem Fragmentspektrum des Homopolymers weist die Serie A eine geringere Intensität, die Serie D dagegen eine erhöhte Intensität auf. Die Intensität der Serie B ist vergleichbar. Die Anwesenheit der Serien A und B im Fragmentspektrum des Blockcopolymers verdeutlicht, dass Mehrfachbrüche stattfinden. Diese Serien sind im PS-Homopolymer wasserstoffterminiert, im Blockcopolymer gibt es aber keine wasserstoffterminierte Styrol-Einheit. Wenn die Struktur des Blockcopolymers (Schema 11) angenommen wird, können diese Serien nur durch Zweifachbrüche unter Verlust der *sec*-Bu-Endgruppe gebildet werden. Die erhöhte Intensität der Serie D im Fragmentspektrum des Blockcopolymers deutet darauf hin, dass die Ladung sich bevorzugt am initiatorterminierten Polystyrolsegment anlagert und die Einfachbrüche unter Erhalt der *sec*-Bu-Endgruppe stattfinden. Diese Interpretation wird durch die Abwesenheit des Isopren-Silber-Adduktes bestärkt. Wenn die Spaltung und Adduktbildung am isoprenterminierten

Ende stattfinden würde, müsste ein Signal bei 175/177 Da, entsprechend dem Ag-Addukt einer Isopren-Einheit, zu beobachten sein. Dieses Signal fehlt im Spektrum des Blockcopolymers.

Im Massenbereich über 440 Da werden zwei weitere Signale bei 489 Da und 593 Da beobachtet. Der Bereich von 400-700 Da ist vergrößert in Abb. 98 dargestellt.

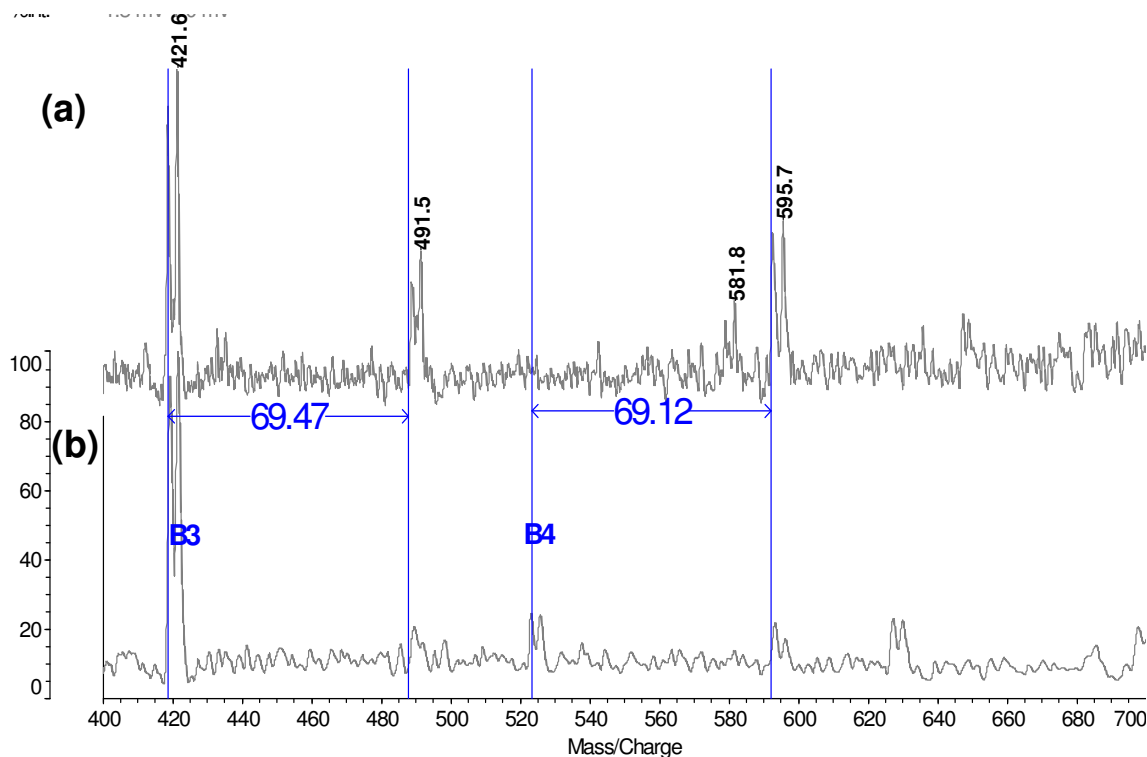


Abb. 98: Fragmentspektrum von PS (b); Fragmentspektrum von PS₆-b-PI₁ (a), Mutterion bei 857/859 Da, Massenbereich 400-700 Da.

Diese Signale bei 489 Da und 593 Da sind gegenüber den Fragmenten B3 und B4 des Polystyrols um 69 Da zu den höheren Massen verschoben. Formal können diese Signale als Addition von einer Isopren-Einheit zu drei bzw. vier wasserstoffterminierten Styrol-Einheiten interpretiert werden. Die Struktur dieser Fragmente ist, bezogen auf das Blockcopolymer, in Abb. 99 dargestellt.

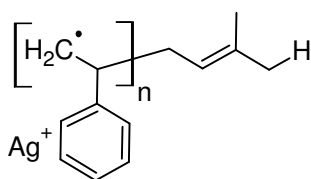


Abb. 99: Strukturvorschlag zu Fragmentationen im Spektrum von PS₆-b-PI₁.

Ein weiteres Signal im Fragmentspektrum des Blockcopolymers bei 579 Da kann ausgehend von der Struktur in Abb. 99 mit $n = 4$ durch den Verlust der CH_2 -Gruppe interpretiert werden. Die besprochenen Signale im Bereich über 440 Da sind charakteristisch für die angenommene Struktur des Blockcopolymers.

Das Fragmentspektrum der Mutterionen bei 925/927 Da (sechs Styrol, zwei Isopren) ist in Abb. 100 überlagert mit dem Fragmentspektrum des Polystyrols dargestellt.

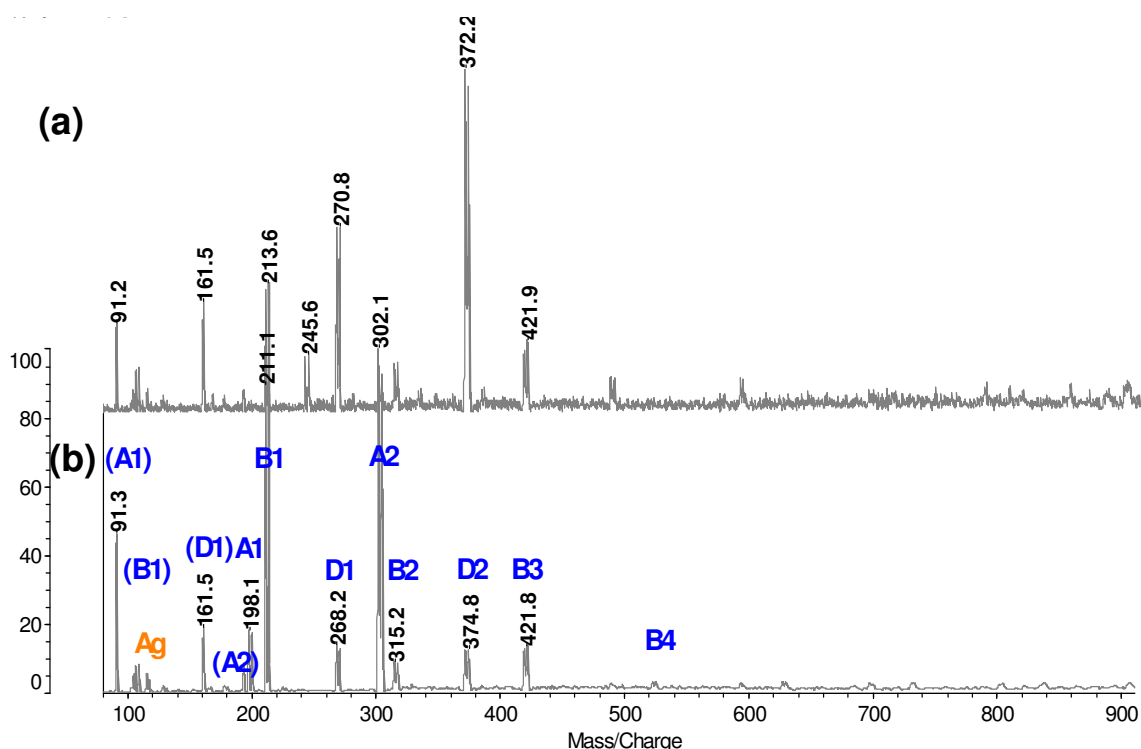


Abb. 100: Fragmentspektrum von PS (b); Fragmentspektrum von $\text{PS}_6\text{-}b\text{-PI}_2$ (a), Mutterion bei 925/927 Da, Massenbereich 80-920 Da.

Auch hier entspricht das Fragmentspektrum im Wesentlichen dem Fragmentspektrum des Polystyrols. Ein zusätzliches Signal wird bei 243/245 Da beobachtet. Dieses entspricht dem Silberaddukt von zwei endständigen wasserstoffterminierten Isopren-Einheiten und bestätigt die für die Ionen bei 925/927 Da angenommene Struktur. Im Massenbereich über 440 Da werden die Signale bei 489 Da und 593 Da beobachtet, wie im Fragmentspektrum des Oligomers mit sechs Styrol-Einheiten und einer Isopren-Einheit (Struktur in Abb. 99). Für das betrachtete Oligomer mit sechs Styrol- und zwei Isopren-Einheiten sind diese Fragmente nur unter Annahmen von Zweifachbrüchen erklärbar. Strukturspezifische Fragmente, die durch den Einfachbruch im PS-Segment unter Erhalt des PI-Blockes entstehen, werden nicht beobachtet.

Das nächste untersuchte Mutterion bei 853,9/855,8 Da enthält vier Styrol- und vier Isopren-Monomereinheiten. Das Fragmentspektrum dieses Ions ist überlagert mit dem Fragmentspektrum des Polystyrols in Abb. 101 dargestellt.

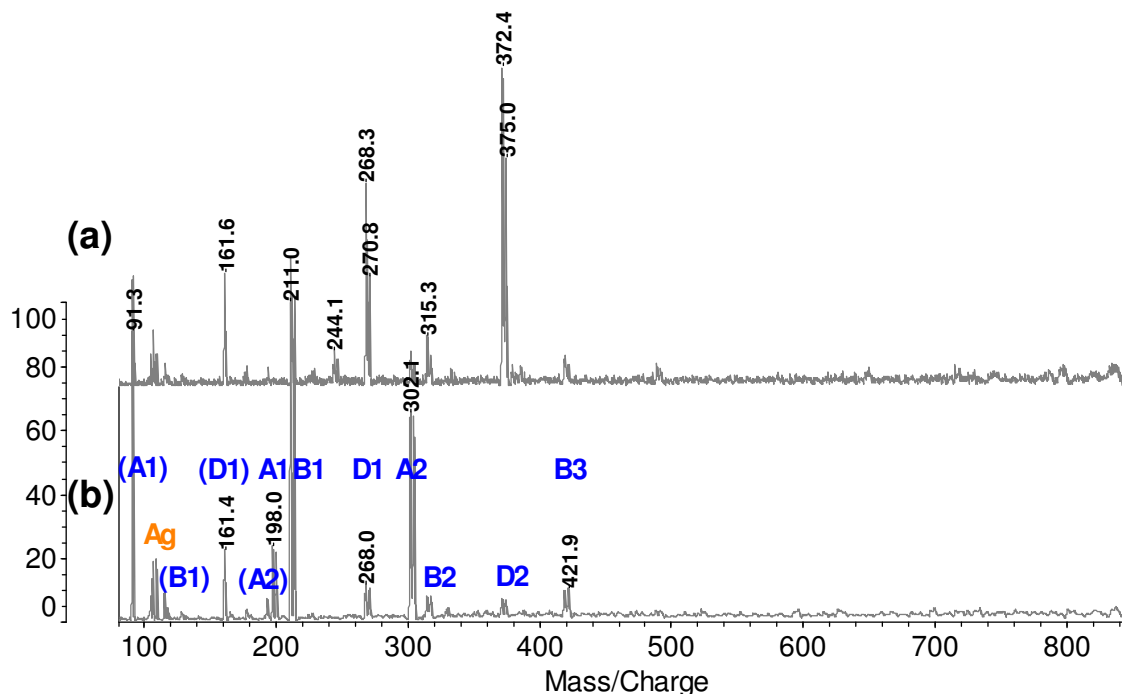


Abb. 101: Fragmentspektrum von PS (b); Fragmentspektrum von $\text{PS}_4\text{-}b\text{-PI}_4$ (a), Mutterion bei 853/855 Da, Massenbereich 80-850 Da.

Das Fragmentspektrum des Mutterions bei 853/855 Da enthält keine neuen Signale. Der Vergleich der bereits besprochenen Fragmentspektren der Blockopolymere ist in Abb. 102 dargestellt.

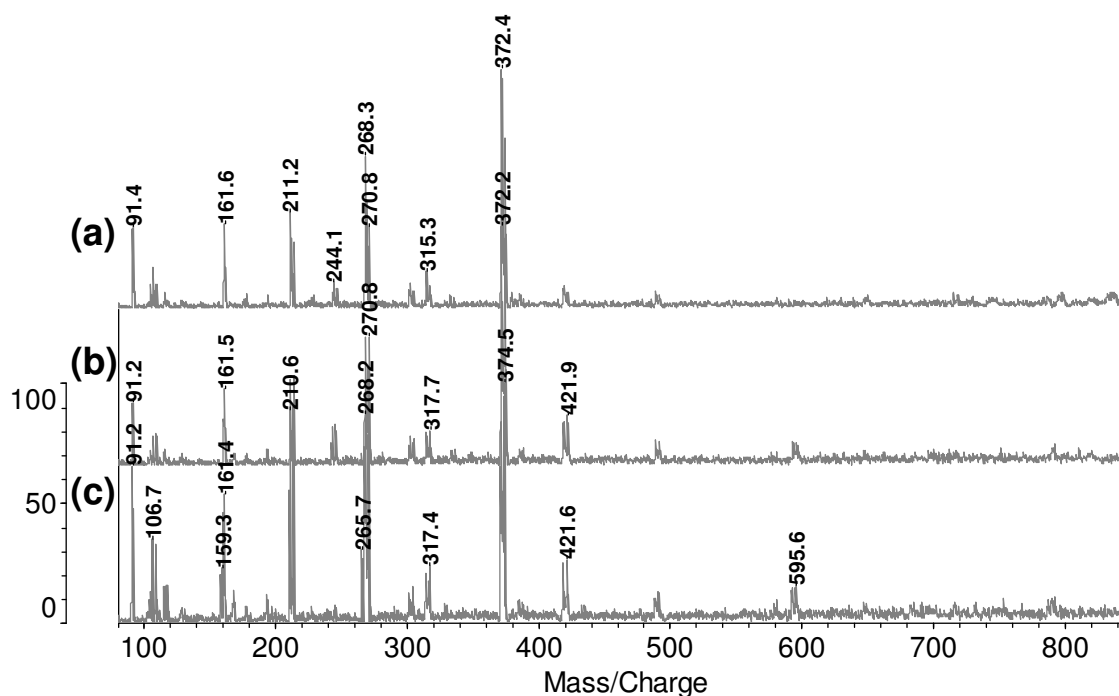


Abb. 102: Vergleich der Fragmentspektren von $\text{PS}_4\text{-}b\text{-PI}_4$ (a), $\text{PS}_6\text{-}b\text{-PI}_2$ (b), $\text{PS}_6\text{-}b\text{-PI}_1$ (c), Massenbereich 80-850 Da.

Im Massenbereich unter 440 Da wird nur ein isoprenspezifisches Signal bei 244 Da beobachtet (Abb. 102 (a), (b)). In allen drei Spektren entsprechen alle anderen Signale in diesem Massenbereich den Fragmentensignalen des Polystyrols. Im Bereich über 440 Da werden in allen drei Fragmentspektren Signale beobachtet, die durch zusammenhängende Isopren- und Styrol-Einheiten interpretiert werden können. Diese sind aber nicht strukturspezifisch für die Blockcopolymere, da sie auch durch Mehrfachbrüche verursacht werden können. Die Intensität dieser Signale nimmt mit steigendem Anteil an Isopren ab. Wider Erwarten werden im isoprenreichen Oligomer (Abb. 102 (a)) keine Silberaddukte der Isoprensegmente mit drei oder vier Isoprenen beobachtet.

Im Falle des $\text{PS-}b\text{-PI}$ -Blockcopolymers kann aus den Fragmentspektren keine eindeutige Information über die blockartige Struktur und die Anzahl der Monomere im jeweiligen Block bestimmt werden. Einer der Gründe dafür ist die ausgeprägte Tendenz zu Mehrfachbrüchen. Die auf diese Weise erhaltenen Fragmente können auf unterschiedlichen Wegen entstanden sein und sind deshalb nicht mehr aussagefähig für eine bestimmte Struktur. Die scheinbar bevorzugte Adduktbildung von Silber mit Styrol und die ladungsinitiierte Bindungsspaltung führen dazu, dass die Isoprenoligomere, die aus einem PI-Block entstehen könnten, nicht detektiert werden können.

Die Adduktstabilität kann an einem Gemisch aus PS und PI veranschaulicht werden (Abb. 103). Die Mischungen enthalten unterschiedliche Massenanteile an Homopolymeren.

Der Anteil an PI steigt von 1:1 über 2:1 auf 10:1. Die Intensität der Polyisoprensignale steigt mit steigendem Massenanteil des Polyisoprens in der Mischung an. Bei dem Massenüberschuss von 10:1 erreichen die Signale des Polyisoprens die mit PS-Signalen vergleichbare Intensität. Das bedeutet, dass im Konkurrenzfall, wenn beide Polymere nebeneinander vorliegen, Polystyrol bevorzugt durch Silber ionisiert wird. Es bedarf eines großen Überschusses am Polyisopren, damit auch Polyisoprensignale detektiert werden können.

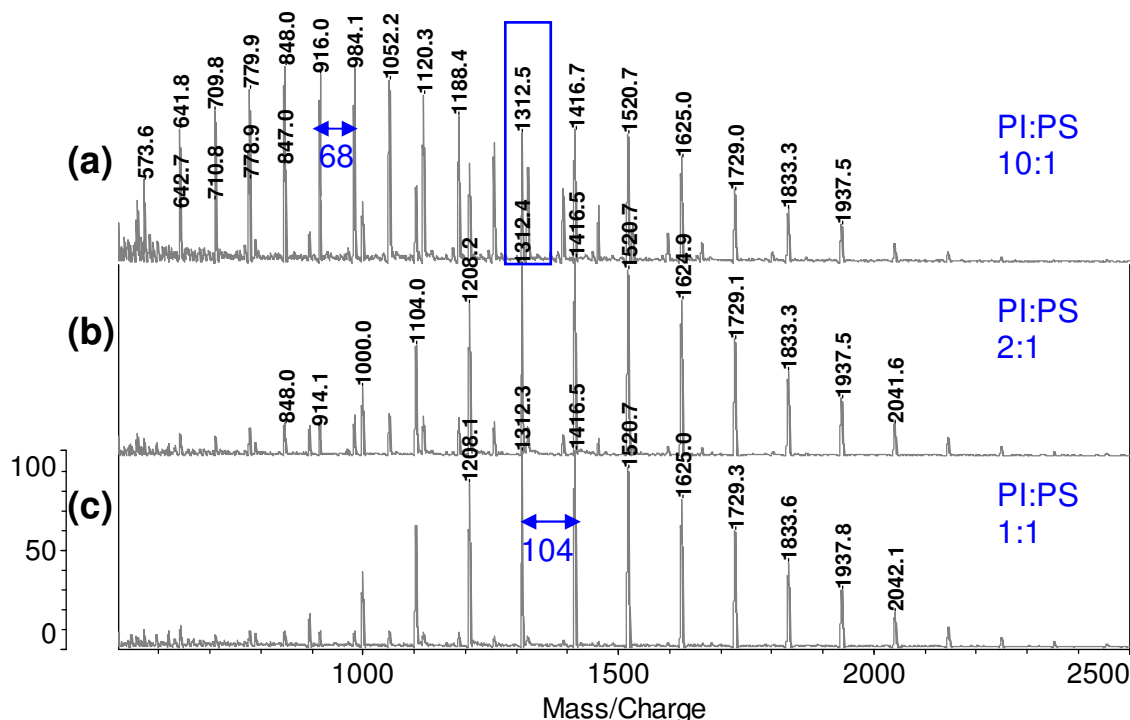


Abb. 103: MALDI-Spektren einer PS-PI-Mischung mit unterschiedlichen Massenanteilen, PI:PS 10:1 (a), 2:1 (b), 1:1 (c).

Zwei benachbarte Mutterionen im Massenbereich 1308-1328 Da (in Abb. 103 (a) markiert) werden aus dem MALDI-Spektrum (Massenverhältnis PI:PS 10:1) selektiert und fragmentiert. Das Fragmentspektrum der Mischung ist in Abb. 104 überlagert mit Fragmentspektren der reinen Homopolymere dargestellt.

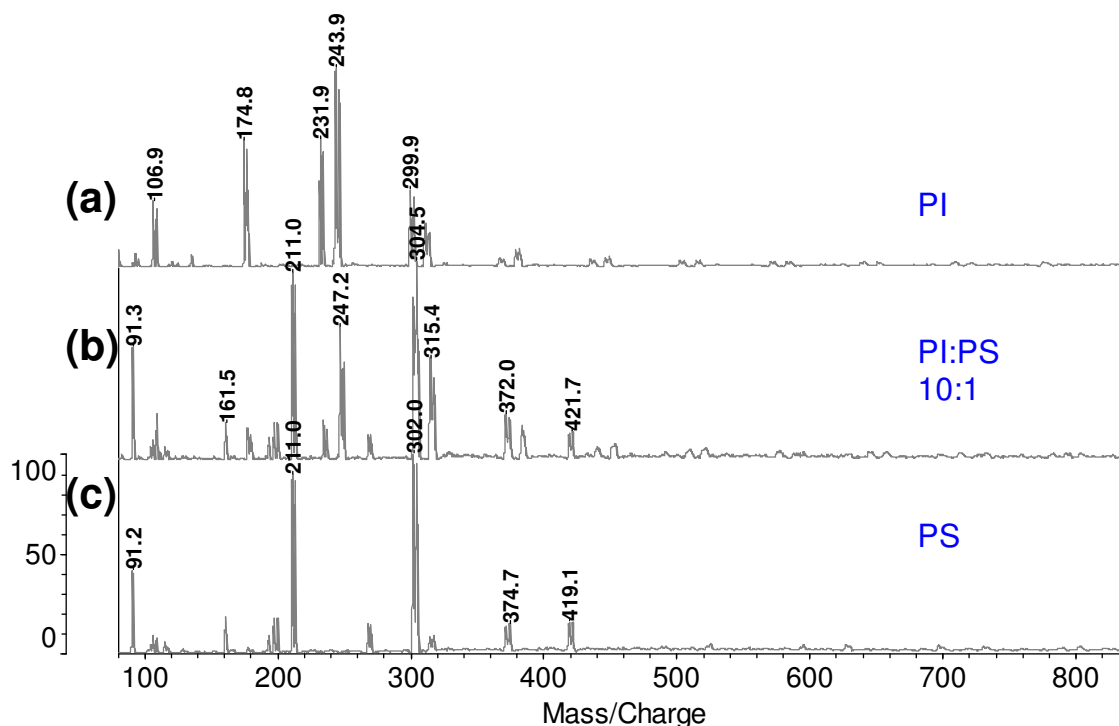


Abb. 104: Fragmentspektren des Polyisoprens (a), der PI-PS-Mischung 10:1 (b) und des Polystyrols (c).

Durch den Vergleich mit den Fragmentspektren der reinen Homopolymere können die Signale der Mischung entweder dem Polystyrol oder dem Polyisopren zugeordnet werden. Die Intensität der Fragmentensignale des Polystyrols ist vergleichbar mit der Intensität der Fragmentensignale des Polyisoprens, wenn ein ca. 10-facher Überschuss an PI vorliegt. Die Ergebnisse der Fragmentierungsexperimente in den Mischungen bestätigen die Ergebnisse der Fragmentierungsexperimente an PS-*b*-PI-Blockcopolymeren. Die Adduktbildung findet offenbar bevorzugt am PS-Block statt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Silber den Bindungsbruch aktiviert und somit fast ausschließlich nur PS-Fragmente detektiert werden können.

3.2.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Fragmentierungsexperimente der Polykohlenwasserstoffe PS, PpmS, PI, PS-*b*-PpmS und PS-*b*-PI weisen einige Gemeinsamkeiten auf. Die Fragmentspektren haben intensive Signale im niedermolekularen Bereich der mono- und dimeren Strukturen. Alle weiteren Signale weisen eine Signalintensität auf, die um das ca. 20-fache verringert ist.

Das Muster der Intensitätsverteilung ähnelt dem Ergebnis der Fragmentierungsexperimente des Kronenethers und weist auf Mehrfachbrüche hin. Der Vorgang der Mehrfachbrüche kann

durch Berechnungen und strukturbezogene Bewertung der Berechnungen bestätigt werden. Auch wenn bei den Homopolymeren der Hauptteil der intensiven Signale unter Annahme der Einfachbrüche erklärt werden konnte, so eignet sich diese Annahme nicht zur Interpretation der Fragmentspektren der Blockcopolymere. Der Vergleich der Untersuchungsergebnisse der Homo- mit den Blockcopolymeren zeigt eindeutig, dass die Fragmentspektren der Polykohlenwasserstoffe zum erheblichen Teil als Ergebnis der Mehrfachbrüche zu betrachten sind.

Die Spektren der Homopolymere sind voneinander unterscheidbar. Jedes zeigt ein eigenes und nachvollziehbares Fragmentmuster. Im höhermolekularen Bereich werden, bedingt durch die Tendenz zu Mehrfachbrüchen, nur schwache oder gar keine Fragmentsignale beobachtet. Aus diesem Grund kann die Anzahl der Monomere nicht im Fragmentspektrum abgezählt werden, wie das z. B. bei PEG möglich ist. Das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten der Isoprene aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur konnte nicht ausreichend begründet werden, weil die Isoprenstandards nicht rein bezüglich der Mikrostruktur vorliegen. Die blockartigen Strukturen sowie die genaue Anzahl und Abfolge der Monomere in den Blockcopolymeren konnten nur für PS-*b*-PpmS identifiziert werden. Anhand der Ergebnisse weisen beide Homopolymersegmente ein ähnliches Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten auf, so dass beide Blöcke mittels MALDI-CID-MS analysiert werden können. Der chemische Unterschied von PS und PpmS besteht in einer Methylgruppe, die den Ergebnissen entsprechend, keinen großen Einfluss auf die Labilität der Bindungen oder sterische Zugänglichkeit der Monomere bei der Adduktbildung ausübt.

Im zweiten untersuchten Blockcopolymer, das aus den chemisch nicht strukturverwandten Monomeren Isopren und Styrol aufgebaut ist, konnten die positiven Ergebnisse der Untersuchung von PS-*b*-PpmS nicht wiederholt werden. Das Fragmentspektrum des Blockcopolymers entspricht in diesem Fall im Wesentlichen dem Fragmentspektrum des Polystyrols. Der Grund für dieses Bruchverhalten ist die bevorzugte Adduktbildung im Polystyrolsegment, die möglicherweise die Bruchwahrscheinlichkeit innerhalb des PS-Blockes erhöht.

3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die sinnvolle Anwendbarkeit von CID-Experimenten mittels Axima TOF² beschränkt sich zur Zeit auf Substanzen im Massenbereich unter 2000 Da, wobei die besten Ergebnisse an polaren Modellsubstanzen wie PEG-Derivaten erzielt wurden. Auch kommerzielle Proben, die aus Gemischen von mehreren chemisch unterschiedlichen Molekülen bestehen, konnten im niedermolekularen Bereich erfolgreich untersucht werden. Für diese Proben konnte eine erfolgreiche experimentelle Herangehensweise und die Anleitung zur Interpretation entwickelt werden.

Der begrenzte Einsatz im Massenbereich unter 2000 Da könnte durch die Verwendung von schwereren Kollisionsgasen nach oben ausgeweitet werden. Es gibt aber natürliche Grenzen für den sinnvollen Anwendungsbereich dieser Methode. Die Adduktstabilität ist eines der limitierenden Faktoren. Ist ein großes Mutterion mit einem bestimmten Kation stabil und zeigt intensive Signale im MALDI-Spektrum, so sind seine Fragmente mit dem gleichen Kation weniger stabil. Die zweite Limitierung ergibt sich durch die Erniedrigung der Kollisionsenergie mit der Erhöhung der Masse des Mutterions bei einer gegebenen Betriebsspannung. Die experimentellen Beobachtungen zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Fragmentierung, die sich in der Signalintensität widerspiegelt, in diesem Fall sinkt. Von der Substanzmenge, die sich in der Kollisionszelle befindet, geht ein noch geringerer Anteil in Fragmente über, als das bei einer niedermolekularen Verbindung der Fall wäre, wodurch die Qualität der Spektren sinkt. Die dritte Beschränkung ergibt sich aus dem Verlust der Massenauflösung im Bereich hoher Massen. Die Überlagerungen der unterschiedlichen Strukturen konnten möglicherweise aus diesem Grund nicht sauber getrennt werden, was zur komplizierten und nicht eindeutigen Fragmentspektren führte. Um sinnvolle Untersuchungen im höhermolekularen Bereich durchzuführen, müssten die Proben sehr rein und eng verteilt sein. Bei realen Proben ist die geforderte Reinheit meistens nicht gegeben. Um solche Proben zu erhalten, werden chromatographische Vortrennungen notwendig sein.

Ein anderer Aspekt, der zur Erhöhung des Anteils an fragmentierten Molekülen beitragen könnte, ist die Erhöhung des Druckes in der CID-Zelle. Ein großer Teil der Mutterionen bleibt nach dem Austritt aus der Kollisionszelle unfragmentiert. Die Erhöhung des Druckes ist proportional zu Erhöhung der Anzahl an Gasmolekülen, wodurch die Stoßhäufigkeit und somit die Fragmentierungswahrscheinlichkeit steigen würden. An dem gegebenen Gerät ist die Druckänderung nur in einem beschränkten Bereich möglich. Deshalb wurden alle Experimente bei dem maximal möglichen Druck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt.

In den durchgeführten Untersuchungen wurden viele unterschiedliche Substanzklassen unter verschiedenen Fragestellungen betrachtet. Auch bei chemisch unterschiedlichen Polymeren lässt sich das Fragmentierungsverhalten teilweise verallgemeinern. Die Fragmentspektren der Homopolymere weisen Serien auf, die durch Brüche an unterschiedlichen Bindungen entstehen und ein Masseninkrement entsprechend der Monomereinheit innerhalb einer Serie aufweisen. Die Intensitäten und die Verteilung der Intensitäten der Fragmentensignale sind unterschiedlich, wobei die Unterschiede von der chemischen Struktur abhängig sind. Das Fragmentspektrum des Polyethylenglykols ist grundlegend anders aufgebaut als, beispielsweise, das Fragmentspektrum des Polystyrols. Das kontinuierliche Auftreten von Fragmentensignalen des PEG über den ganzen Massenbereich bis zum Mutterion geht aus dem Ionisierungs- und dem Kettenbruchverhalten hervor. Das Fragmentierungsverhalten kann bevorzugt durch Einfachbrüche beschrieben werden. Die Anlagerung des Kations kann ebenfalls zum Kettenbruchverhalten beitragen. Die Anwesenheit von vielen Fragmenten bei unterschiedlichen Massen kann so interpretiert werden, dass das Kation sich nicht an bestimmte EO-Monomereinheiten (wie z. B. die äußeren) anlagert, sondern von vielen EO-Einheiten koordiniert wird. Durch den ladungsinduzierten Bruch können auf diese Weise Fragmente mit unterschiedlichen Massen gebildet werden. Für die räumliche Struktur des Adduktes in der Gasphase bedeutet das, dass das Kation von dem Polymer umhüllt wird. Dieses Verhalten kann von den Kronenethern abgeleitet werden, die stabile Komplexe mit Salzen der Alkalimetalle unter Ausbildung einer polyedrischen Koordinationssphäre bilden.^[87] Die im Polystyrol-Fragmentspektrum dominierenden Signale im Bereich der mono- und dimeren Strukturen können durch die bevorzugte Anlagerung der Übergangsmetalle an ein oder zwei π -Systeme erklärt werden. Diese dimeren Einheiten müssen nicht zwangsweise die Äußeren sein. Durch die ladungsbedingte Bindungsdestabilisierung innerhalb der Polymerkette können die mono- und dimeren Strukturen durch Zweifachbrüche generiert werden. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass Homopolymere ein generelles Fragmentierungsverhalten aufweisen, das zu einem bestimmten Erscheinungsbild des Fragmentspektrums führt, unabhängig von den energetischen Bedingungen der einzelnen Massenspektrometer. Trotzdem werden in den Fragmentspektren der Homopolymere, abhängig von apparativen und präparativen Parametern, vereinzelt unterschiedliche Signale beobachtet. Die Interpretation dieser Signale hängt dann stark von den Untersuchungsbedingungen ab. Als Beispiel kann die Phenylumlagerung angeführt werden, die in der Literatur für Polystyrol und seine Derivate als einer der Fragmentierungswege nachgewiesen wurde (Beschleunigungsspannung 8 kV, Luft), in dieser Arbeit

(Beschleunigungsspannung 20 kV, Kollisionsenergie ca. 500 eV, Argon) aber nicht bestätigt werden konnte.^[65]

Ein anderes Beispiel für die Unterschiede in Fragmentspektren, die auf apparative Bedingungen zurückzuführen sind, stellt die Untersuchung von Fettalkoholethoxylaten dar. Durch die Beschleunigungsenergie von 800 eV und Xenon als Kollisionsgas konnte keine Fragmentierung in der Kohlenstoffkette des endständigen Fettalkohols erreicht werden.^[71] Aus den Fragmentspektren konnte nur die Masse der Endgruppe eindeutig bestimmt werden. Die Beschleunigungsspannung von 20 kV und Argon als Kollisionsgas (Kollisionsenergie ca. 1000 eV) ermöglichen die Fragmentierung der Kohlenstoffkette, wodurch die Beschreibung der Verzweigungspunkte in der Endgruppe zugänglich wird.

Die bifunktionalisierten Verbindungen, die durch Umsetzung eines Diisocyanats mit Monomethoxy-PEG entstanden sind, stellen ein beeindruckendes Beispiel für die Möglichkeiten der Strukturaufklärung durch CID-Experimente dar. Die Ausbildung eines charakteristischen bimodalen Fragmentmusters scheint für Verbindungen mit ähnlichem bifunktionellen Aufbau spezifisch zu sein.^{[73] [74]} Das bimodale Muster weist direkt auf die räumliche Struktur der bifunktionalisierten Verbindungen hin und unterscheidet sich deutlich von den Spektren der mono- oder nicht funktionalisierten Substanzen. Nicht nur der Aufbau aus einem zentralen und zwei seitlichen Segmenten kann aus den Fragmentspektren abgeleitet werden. Auch die Monomerverteilung in den Seitenketten kann genau beschrieben werden.

Im Falle der Copolymere gibt es kein einheitliches oder ähnliches Fragmentierungsverhalten. Manche Copolymere bilden Fragmente mit unterschiedlichen Massen, die bis zum Mutterion verteilt sind. Aus solchen Spektren kann die Strukturinformation bezüglich der Blocklängen oder Sequenzen entnommen werden. In dieser Arbeit gelang die Strukturaufklärung von MDI-TDI-Cooligomeren und PS-*b*-PpmS-Blockcopolymeren. Aus der Literatur sind analoge Beispiele für PEO-*b*-PPO und PMMA-*b*-PBMA bekannt.^{[76] [77]} Die genannten Copolymere haben gemeinsam, dass die Monomere, die zum Aufbau der Blöcke im jeweiligen Copolymer verwendet wurden, eine ähnliche chemische und räumliche Struktur aufweisen. Beim Blockcopolymer PS-*b*-PI konnten die Informationen über die blockartige Struktur aufgrund der bevorzugten Ionisierung und der Bindungsspaltung innerhalb des PS-Blockes aus dem Fragmentspektrum nicht eindeutig abgeleitet werden. Das Fragmentierungsverhalten der Copolymere konnte in diesem Fall auch nicht aus den Untersuchungen an reinen Homopolymeren vorhergesagt werden, obwohl von beiden Homopolymeren sowohl ein MALDI-, als auch ein CID-Spektrum aufgenommen werden konnte. Erst die Untersuchung von Mischungen beider Homopolymere hat gezeigt, dass die Ionisierung des Polystyrols

bevorzugt stattfindet. Die erfolgreiche Gestaltung der CID-Untersuchungen an Copolymeren hängt also stark von der Adduktstabilität der einzelnen Monomersequenzen mit einem bestimmten Kation ab.

Die MALDI-CID-Technik ist eine Methode, die erfolgreich zur Beschreibung der inneren Struktur von Oligomeren eingesetzt werden kann. Die Anwendbarkeit hängt stark vom Fragmentierungsverhalten der zu untersuchenden Substanz ab. Das Fragmentierungsverhalten ist eine charakteristische Eigenschaft, die von der chemischen Zusammensetzung abhängig und nicht immer vorauszusagen ist. Aufgrund der einfachen technischen Realisierung der Experimente und der kurzen Aufnahmezeit können die Fragmentierungsexperimente jedoch routinemäßig durchgeführt werden. Die Information, die daraus gewonnen werden kann, hängt stark von der Qualität der Spektren, der Referenzspektren und der Systematik ab.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Folgende Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Tab. 18: Zusammenstellung der untersuchten Proben.

Proben	Beschreibung	Hersteller/ Zur Verfügung gestellt von
PEG	Polymerstandards	PSS (a) PL (g)
<i>Fettalkoholethoxylate</i>		
C13-Oxoalkohol		BASF (b) Dr. Rittig
C10-Oxoalkohol		BASF (b) Dr. Rittig
Pluriol E 600		BASF (b) Dr. Rittig
2-Ethylhexanoxy-PEG		BASF (b) Dr. Rittig
2-Ethylhexanoxy-PEG	Modellverbindung	BASF (b) Dr. Rittig
3,7-Dimethyloctanoxy-PEG	Modellverbindung	BASF (b) Dr. Rittig, Schmitt
1-Nonanoxy-PEG	Modellverbindung	BASF (b) Dr. Rittig, Dr. Ostrowski
2-Nonanoxy-PEG	Modellverbindung	BASF (b) Dr. Rittig, Dr. Ostrowski
5-Nonanoxy-PEG	Modellverbindung	BASF (b) Dr. Rittig, Dr. Ostrowski
3-Methyl-3-octanoxy-PEG	Modellverbindung	BASF (b) Dr. Rittig, Dr. Ostrowski
<i>Urethane</i>		
MeO-PEG		Sigma Aldrich (d)
MeO-(EO)-MDI-(EO)-OMe	Modellverbindung	Richard Weiss (c)
TDI-MDI-Copolymere		BASF(b) Dr. Schrepp, Dr. von Vacano
<i>Polykohlenwasserstoffe</i>		
PS	Polymerstandards	PSS (a)
1,4-PI, 3,4-PI	Polymerstandards	PSS (a)
PpmS	Modellverbindung	Markus Gallei (c)
PS- <i>b</i> -PpmS	Modellverbindung	Markus Gallei (c)
PS- <i>b</i> -PI	Modellverbindung	Markus Gallei (c)

Die Alkohole **1-6** (Tab. 19), die als Edukte für die Modellverbindungen eingesetzt wurden, waren Produkte von Sigma Aldrich.

Tabelle 19: Edukte für die Synthese von Fettalkoholethoxylaten.

Name	Nr.	Reinheit (GC)
1-Nonanol	1	99,5 %
2-Nonanol	2	99 %
5-Nonanol	3	99,5 %
3-Methyl-3-octanol	4	99 %
2-Ethylhexanol	5	99 %
3,7-Dimethyloctanol	6	99 %

Die eingesetzten Lösungsmittel (Ethanol (zur Analyse), Methanol (für HPLC), Dioxan (für HPLC), DMSO (für HPLC)) wurden von Acros Organics (e) bezogen. THF technischer Qualität wurde durch Destillation und Trocknung gereinigt. Als Wasser wurde das mittels der Milipore Simplicity 185-Anlage entsalzte Wasser ($R=18\text{ M}\Omega$) eingesetzt.

Als Matrix wurde Dithranol (>97 %) der Firma Sigma Aldrich (d) verwendet.

Die als Adduktbildner eingesetzten Salze sind in Tab. 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Verwendete Salze.

Name	Qualität	Bezugsquelle
LiCl	Wasserfrei, 99 %, zur Analyse	Acros (e)
NaCl	99,5 %, Zur Analyse	Acros (e)
KCl	99+ %, Zur Analyse	Acros (e)
CuCl	Zur Analyse	Merck (f)
AgNO ₃	reinst	Merck (f)

Bezugsquellen:

- (a) PSS, Mainz, Deutschland
- (b) BASF, Ludwigshafen, Deutschland
- (c) Arbeitskreis Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Deutschland
- (d) Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
- (e) Acros Organics, Geel, Belgien
- (f) Merck, Darmstadt, Deutschland
- (g) PL, Church Stretton, England

4.2 MALDI-MS

Die massenspektrometrischen Experimente wurden am AximaTOF²-Massenspektrometer (Shimadzu Biotech, Manchester, UK) durchgeführt. Dieses Spektrometer ist mit einem Stickstoff-Laser (337 nm), einer Kollisionszelle und einem Massenseparator (*Ion Gate*) ausgerüstet. Die durchgeführten Experimente wurden im positiven Reflektormodus ausgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Der Druck in der Kollisionszelle betrug ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, wobei Argon oder Helium als Stoßgase eingesetzt wurden. Die Spektren wurden durch die Akkumulation von 441 Einzelspektren (Scans) aufgenommen. Als Kalibrationsstandards wurden PEG-Standards im Massenbereich unter 2000 Da verwendet, wobei die mittleren Massen (M_{av}) der PEG-Oligomere als Referenz verwendet wurden. Die Genauigkeit im Reflektor- und Fragmentierungsmodus betrug $\pm 0,5$ Da.

Zur Unterstützung der Interpretation der Fragmentspektren wurde die Software ACD/MS Fragmenter V10.1 (Advanced Chemistry Development, Toronto, Canada) eingesetzt. Diese Software simuliert das Fragmentierungsverhalten organischer Substanzen unter Berücksichtigung der diversen massenspektrometrischen Regeln sowie der energetischen Bedingungen der Ionisation.

Zur Probenvorbereitung wurden 4 mg/ml Probe in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Als Matrix wurde eine 10 mg/ml Dithranol-Dioxan-Lösung verwendet. Die Konzentration der Salzlösung betrug 10 mg/ml für Na-, K- und Li-Salze, wobei hier ausschließlich Chloride eingesetzt wurden. Die Konzentration der Silbernitratlösung betrug 0,1 mol/l. Die Probe, die Matrix und die Salzlösung wurden in einem Volumenverhältnis von 15:15:5 gemischt. Diese Mischung wurde auf einen Probenträger aus rostfreien Stahl aufgetropft und getrocknet. Die genauen Angaben zur Probenvorbereitung sind im Ergebnisteil aufgeführt.

4.3 NMR

Die NMR-Untersuchungen erfolgten mit dem Mercury-VX-400-Spektrometer (9,4 T) der Firma Varian (Varian Inc., Palo Alto, USA). Die Probe wurde in CDCl_3 gelöst. Weitere Aufnahmebedingungen waren: Temperatur 23 °C, Messfrequenz 100,62 MHz, Spektralbreite 25 kHz, Aufnahmezeit 1,3 s, Relaxationsdelay 2 s, Anregungsimpuls 12,5 μs (90° -Impuls), Aufnahmedatenpunkte 32 k ($k=1024$), Anzahl der Scans ca. 5700. Die Prozessierung erfolgte durch die exponentielle Multiplikation mit 1 Hz und Zero-Filling auf 64 k ($k=1024$) Datenpunkte im Spektrum. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software ACD/CNMR Predictor 8.0 (Advanced Chemistry Development, Toronto, Canada).

4.4 EI-MS

Die EI-MS-Untersuchung wurde an der Technischen Universität Darmstadt mit dem Massenspektrometer Finnigan MAT 95 mit der Quellensspannung von 70 eV durchgeführt (Thermo Finnigan MAT GmbH, Bremen, Deutschland).

5 Abkürzungsverzeichnis

CCD	Chemical Composition Distribution
CFR	Curved Field Reflectron
CID	Collision Induced Dissociation
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Electron Impact
EM	Electron Multiplier
EO	Ethylenoxid
FWHM	Full Width at Half Maximum
GC	Gaschromatographie
IR	Infrarot
LC-CC	Liquid Chromatography at Critical Condition
M_n	Nominal Mass
M_{av}	Average Mass
M_{mi}	Monoisotopic Mass
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation
MDI	Methylenbiphenyldiisocyanat
MS	Mass Spectrometry
MWD	Molecular Weight Distribution
m/z	Masse/Ladung-Verhältnis
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
oa	Orthogonal Acceleration
PEG	Polyethylenglykol
PI	Polyisopren
PO	Propylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PpmS	Poly(<i>p</i> -methylstyrol)
PS	Polystyrol
PS- <i>b</i> -PI	Polystyrol-Polyisopren-Blockcopolymer
PS- <i>b</i> -PpmS	Polystyrol-Poly(<i>p</i> -methylstyrol)-Blockcopolymer
SEC	Size Exclusion Chromatography
TDI	Toluoldiisocyanat
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Time of Flight

6 Literatur

- [1] S. Hanton, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 527.
- [2] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151.
- [3] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299.
- [4] G. Montaudo, F. Samperi, M. Montaudo, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 277.
- [5] M. Nielen, *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, *18*, 309.
- [6] H. Pasch, W. Schrepp, *MALDI-TOF mass spectrometry of synthetic polymers*, Springer Verlag Berlin, **2003**.
- [7] H. Räder, W. Schrepp, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 272.
- [8] R. Murgasova, D. Hercules, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *226*, 151.
- [9] H. Philipsen, *J. Chromatogr. A* **2004**, *329*, 1037.
- [10] G. Montaudo, M. Montaudo, F. Samperi, *Mass Spectrometry of Polymers*, CRC Press, **2002**.
- [11] R. Bakhtiar, F. Tse, *Mutagenesis* **2000**, *15*, 415.
- [12] O. Belgacem, A. Bowdler, I. Brookhouse, F. Brancia, E. Raptakis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 1653.
- [13] S. Hanton, C. Cornelio, K. Owens, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, *10*, 104.
- [14] A. Overberg, M. Karas, U. Bahr, R. Kaufmann, F. Hillenkamp, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1990**, *4*, 293.
- [15] A. Overberg, M. Karas, F. Hillenkamp, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 128.
- [16] E. Lehmann, R. Knochenmuss, R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1483.
- [17] F. Dubois, R. Knochenmuss, R. Steenvoorden, K. Breuker, R. Zenobi, *Eur. Mass Spektrom.* **1996**, *2*, 167.
- [18] R. Zenobi, R. Knochenmuss, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 337.
- [19] C. Wong, M. So, T. Chan, *Eur. Mass Spectrom.* **1998**, *4*, 223.
- [20] DIN 55674
- [21] P. Danis, D. Karr, Y. Xiong, K. Owens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 862.
- [22] I. Mowat, R. Donovan, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 82.
- [23] R. Hensel, R. King, K. Owens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1785.

- [24] J. Axelson, A. Hoberg, C. Waterson, P. Myatt, G. Shield, J. Varney, D. Haddleton, P. Derrick, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 209.
- [25] C. Kassis, J. DeSimone, R. Linton, E. Remsen, G. Lange, R. Friedman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1134.
- [26] S. Trimpin, H. Räder, K. Müllen, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *253*, 13.
- [27] T. Scott, R. Quarmby, A. Yost, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *190/191*, 81.
- [28] M. Guilhaus, V. Mlynski, D. Selby, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 951.
- [29] R. Cotter, W. Griffith, C. Jelinek, *J. Chromatogr. B*, **2007**, 855, 2.
- [30] O. Yoon, I. Zuleta, M. Robbins, G. Barbula, R. Zare, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1901.
- [31] M. Wolf, *Physik in unserer Zeit* **1981**, *3*, 90.
- [32] R. Bateman, M. Green, G. Scott, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 1227.
- [33] R. Bordoli, R. Bateman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1992**, *122*, 243.
- [34] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **1996**.
- [35] M. Polce, S. Beranova, M. Nold, C. Wesdemiotis, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 1073.
- [36] V. Knyazev, S. Stein, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, *21*, 425.
- [37] B. Spengler, F. Lützenkirchen, S. Metzger, P. Chaurand, R. Kaufmann, W. Jeffery, M. Bartlett-Jones, D. Pappin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, *10*, 127.
- [38] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1987**.
- [39] J. Gidden, A. Jackson, J. Scrivens, M. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *188*, 121.
- [40] G. von Helden, T. Wyttenbach, M. Bowers, *Science* **1995**, *267*, 1483.
- [41] G. von Helden, T. Wyttenbach, M. Bowers, *Int. J. of Mass Spectrom. Ion Proc.* **1995**, *146/147*, 349.
- [42] T. Wyttenbach, G. von Helden, M. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, *165/166*, 377.
- [43] J. Scrivens, A. Jackson, H. Yates, M. Green, G. Gritchley, J. Brown, R. Bateman, M. Bowers, J. Gidden, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, *165/166*, 363.
- [44] A. Jackson, H. Yates, J. Scrivens, G. Crichley, J. Brown, M. Green, R. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1668.
- [45] S. Okuna, M. Kiuchi, R. Arakawa, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2006**, *12*, 181.
- [46] S. Hanton, D. Parees, K. Owens, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *238*, 257.
- [47] C. Ladaviere, P. Lacroix-Desmazes, F. Delolme, *Macromolecules* **2009**, *42*, 70.

- [48] T. Gruendling, S. Weidner, J. Falkenhagen, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 599.
- [49] K. Spriestersbach, K. Rode, H. Pasch, *Macromol. Symp.* **2003**, *193*, 129.
- [50] J. Mertes, H. Stutz, W. Schrepp, M. Kreyenschmidt, *J. Cell. Plast.* **1998**, *34*, 526.
- [51] R. Willemse, B. Staal, E. Donkers, A. van Herk, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5717.
- [52] G. Wilczek-Vera, Y. Yu, K. Waddell, P. Danis, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2180.
- [53] G. Wilczek-Vera, Y. Yu, K. Waddell, P. Danis, A. Eisenberg, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 764.
- [54] V. Mass, V. Bellas, H. Pasch, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2026.
- [55] S. Park, D. Cho, J. Ryu, K. Kwon, W. Lee, T. Chang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5974.
- [56] W. Lee, D. Cho, T. Chang, K. J. Hanley, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2353.
- [57] S. Park, D. Y. Ryu, J. K. Kim, M. Ree, T. Chang, *Polymer* **2008**, *49*, 2170.
- [58] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1415.
- [59] P. Sinha, Characterisation of Block Copolymers by On-line HPLC-NMR, Dissertation, TU Darmstadt, **2009**.
- [60] V. Rozentsvet, A. Khachaturov, V. Ivanova, *Polymer Science Ser. A* **2009**, *51*, 870.
- [61] P. Simak, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *12*, 73.
- [62] J. Scrivens, A. Jackson, H. Yates, M. Green, G. Gritchley, J. Brown, R. Bateman, M. Bowers, J. Gidden, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, *165/166*, 363.
- [63] A. Hoteling, K. Kawaoka, M. Goodberlet, W. Yu, K. Owens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 1671.
- [64] A. Hoteling, K. Owens, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 523.
- [65] A. Gies, M. Vergne, R. Orndorf, D. Hercules, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7493.
- [66] J. Scrivens, A. Jackson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 261.
- [67] A. Gies, M. Vergne, R. Orndorff, D. Hercules, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *392*, 609.
- [68] A. Gies, M. Vergne, R. Orndorff, D. Hercules, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *392*, 627.
- [69] M. Polce, M. Ocampo, R. Quirk, A. Leigh, C. Wesdemiotis, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 355.
- [70] M. Polce, M. Ocampo, R. Quirk, A. Leigh, C. Wesdemiotis, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 347.
- [71] A. Jackson, M. Green, R. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 3542.

- [72] K. Knop, B. Jahn, M. Hager, A. Crecelius, M. Gottschaldt, U. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 677.
- [73] S. Hanton, D. Parees, J. Zweigenbaum, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 453.
- [74] S. Hanton, D. Parees, K. Owens, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 238, 257.
- [75] A. Crecelius, A. Baumgaertel, U. Schubert, *J. Mass Spectrom.* **2009**, *44*, 1277.
- [76] M. Montuado, *Mass Spectrom. Rev.* **2002**, *21*, 108.
- [77] S. Weidner, J. Falkenhagen, S. Maltsev, V. Sauerland, M. Rinken, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 2750.
- [78] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, **1995**.
- [79] B. Cisko-Anic, Z. Hamersak, *Chirality* **2009**, *21*, 894.
- [80] L. Yang, F. Heatley, T. Blease, R. Thompson, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 143.
- [81] F. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation von Massenspektren*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, **2003**.
- [82] E. Vangronsveld, F. Mandel, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 1685.
- [83] V. Mass, H. Pasch, W. Schrepp, B. von Vacano, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1957.
- [84] D. Beckelmann, F. Bandermann, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1533.
- [85] B. Wang, D. Cui, K. Lv, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1983.
- [86] C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, B. Pirozzi, R. Napolitano, *Polymer* **2004**, *45*, 2871.
- [87] H. Esbak, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1581.

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Harald Pasch für die Überlassung des interessanten Themas, für die erfolgreiche kontinentübergreifende Zusammenarbeit, für den Humor und Optimismus.

Ich danke Herrn Schrepp und Herrn von Vacano für die interessante Proben und Ideen und für die erfolgreiche Zusammenarbeit beim Schreiben der Publikation.

Ganz besonders danke ich Herrn Rittig für die Synthese der Proben und das Interesse an meiner Arbeit. Ebenfalls danke ich seinen Kollegen Herr Dr. Ostrowski und Frau Schmitt.

Ich danke Wolfgang Radke für die Unterstützung und Zuweisung einer Diplomandin.

Ich danke meiner Diplomandin und gleichzeitig der langjährigen Freundin Anna Maciejczek für die berufliche aber auch private Unterstützung und Hilfe.

Ein ganz besonderer Dank geht an Herrn Rode, der mich mit Rat und Tat unterstützt hat und zur kreativen Arbeitsatmosphäre beigetragen hat. Ich danke ihm für die unzähligen Diskussionen, den Ideenaustausch und ansteckenden Enthusiasmus.

Ich danke meinen Kollegen Richard Weiss und Markus Gallei für die Synthese der Proben und für die unkomplizierte Art der Zusammenarbeit.

Für die NMR-Untersuchungen und Diskussionen danke ich Herrn Dr. Wolf Hiller und Herrn Dr. Frank Malz.

Für die EI-MS-Untersuchungen danke ich Frau Rudolph (TU-Darmstadt).

Ein großer Dank gilt allen Kollegen, die mich unterstützt haben und für die gute Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Ich danke ganz besonders meinem wunderbaren Ehemann!

Valentina Mass

geboren am 3. Mai 1980
in Pawlodar Kasachstan

Bildungsweg

- Mai 2001 Abschluss der **allgemeinen Hochschulreife** an der Friedrich-List-Schule in Wiesbaden
- Juni 2002 Abschluss der **Ausbildung zur Chemisch-technischen Assistentin** an der Kerschensteinerschule in Wiesbaden
- Oktober 2002-
September 2007 **Studiengang zum Chemie Dipl.-Ing.** an der Technischen Universität Darmstadt, Auszeichnung durch den Preis der Dr.-Anton-Keller-Stiftung
- Oktober 2005-
Dezember 2005 **Vertiefung** am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt
Arbeitskreis Polymeranalytik
Thema: Untersuchung der Flussratenabhängigkeit der Chromatographie am kritischen Punkt der Absorption (LC-CC) am Beispiel von PEG
- Sommer 2006 **Vertiefung** an der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Physikalische Chemie
Thema: Untersuchung von lithiumhaltigen SiCN-Keramiken mittels EPR (ESR)
Publikation: E. Erdem, V. Mass, R. Eichel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 5628–5633.
- April 2007-
September 2007 **Diplomarbeit** am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt, Arbeitskreis Polymeranalytik
Thema: Wechselwirkungschromatographie von PS-*b*-PI Blockcopolymeren (SEC, LC-CC, 2D-LC)
Publikation: V. Mass, V. Bellas, H. Pasch, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, *209*, 2026–2039.
- Oktober 2007-
Oktober 2010 **Doktorarbeit** am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt
Arbeitskreis Polymeranalytik
Thema: Strukturaufklärung komplexer Polymere mittels MALDI-CID-Massenspektrometrie
Publikation: V. Mass, W. Schrepp, B. von Vacano, H. Pasch, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, *210*, 1957–1965.

Darmstadt, 19. Juli 2010

Valentina Mass

Mass Valentina

Forststraße 29

64331 Weiterstadt

19. Juli 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Valentina Mass

Mass Valentina

Forststraße 29

64331 Weiterstadt

19. Juli 2010

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Valentina Mass